

MASSIMO NICOLETTI *, CLAUDIO PETRUCCIANI *

IL METODO K-Ar: MODIFICHE METODOLOGICHE AL PROCESSO DI ESTRAZIONE DELL'ARGON

RIASSUNTO. — Sono state introdotte alcune modifiche sostanziali negli elementi strutturali della linea di estrazione dell'argon e di conseguenza nel complesso delle operazioni di purificazione. L'intero procedimento è ora molto più rapido e permette di ottenere campioni particolarmente puliti.

ABSTRACT. — Some new modifications have been carried out in the K-Ar extraction line with the introduction of a Al-Zr getter. The purification process goes now much more fast and allows to get very clean samples.

Il processo di estrazione dell'argon dalle rocce o dalle fasi minerali in esse presenti è un procedimento lungo e laborioso che si articola nella serie di operazioni successive:

- 1) Evacuazione del sistema fino a vuoti statici molto spinti (10^{-8} mm Hg).
- 2) Immissione dello « Spike » di ^{38}Ar .
- 3) Fusione del materiale.
- 4) Eliminazione di tutti i gas chimicamente reattivi.
- 5) Raccolta dell'argon o sua immediata immissione nello Spettrometro di massa.

In questa breve nota esporremo alcune modifiche tecniche da noi introdotte, modifiche che permettono nello stesso tempo di accorciare i tempi di lavorazione e di produrre campioni di Argon particolarmente « puliti », caratteristica questa di notevole importanza per tutti coloro che lavorano con spettrometri di massa a basso campo (1).

* Centro di Studio per la Geochimica Applicata alla Stratigrafia Recente del C.N.R. - Istituto di Geochimica dell'Università di Roma.

(1) Attualmente nel nostro laboratorio lavoriamo con lo spettrometro di massa M.S.10 della A.E.I. opportunamente adattato a questo genere di analisi; le caratteristiche principali di questo spettrometro sono le seguenti:

- a) $M/\Delta M = 100$ ca.
- b) L.R. (limite di rivelabilità) = 2×10^{-11} t.c. S.T.P. ca.
- c) Fenditura = 0,25 cm.
- d) Campo magnetico costante di 1820 Gauss.
- e) Raggio del tubo = 2".

Il modello di linea, e le conseguenti operazioni adottate da M. NICOLETTI nel 1965 (NICOLETTI, 1969) quando mise a punto il laboratorio di Geocronologia K-Ar nell'istituto di Geochimica dell'Università di Roma, era quello progettato da EVERNDEN e CURTIS (1965).

Esso costituiva allora un notevole progresso rispetto ad altre soluzioni, infatti oltre ad essere particolarmente maneggevole consentiva di ottenere risultati molto riproducibili.

Il processo di purificazione, variabile di volta in volta, in funzione del tipo di materiale, necessitava in genere di 4-6 ore di lavoro. Il complesso delle operazioni è ampiamente descritto nell'articolo citato.

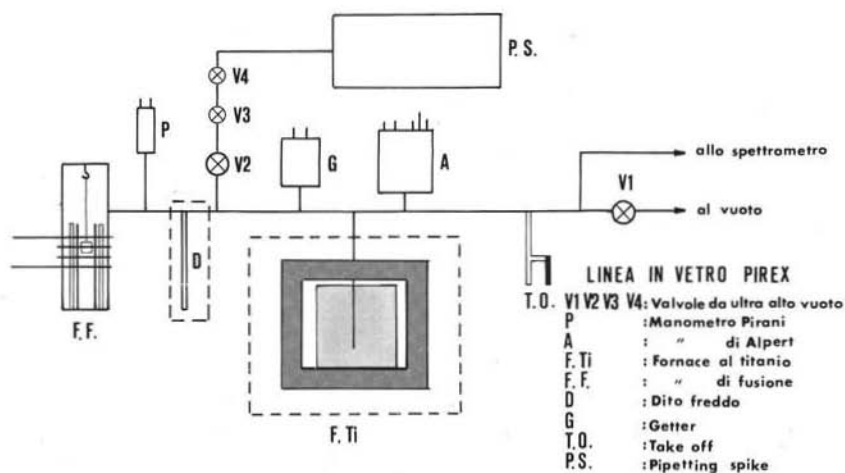


Fig. 1. — Linea di estrazione « NICOLETTI M., PETRUCCIANI C. » (1976). Le parti comprese dentro la linea tratteggiata vengono utilizzate come descritto nel testo.

Nel 1973 abbiamo proceduto ad introdurre alcune valide modifiche nelle strutture della linea e di conseguenza nel procedimento di purificazione, la cui durata veniva ad essere non più lunga di due-tre ore. I dettagli di quella tecnica sono descritti in un lavoro di NICOLETTI e PETRUCCIANI del 1973, riportato in bibliografia.

La presenza in commercio di piccoli getters a lega Al-Zr a vasta superficie, alimentabili dall'esterno con generatori di piccola potenza, particolarmente efficienti nella purificazione di gas lenti a reagire quando si trovano a bassissima pressione come H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2 , ci ha suggerito di recente di apportare ulteriori cambiamenti che si sono rivelati molto efficaci. La linea di estrazione ha assunto l'aspetto rappresentato in fig. 1. Sono scomparse sia la trappola a setacci molecolari che la fornace Cu-CuO divenute ormai inutili, la stessa fornace al Ti viene utilizzata solamente per contribuire alla purificazione quando la pressione totale nella linea supera i 10 mm Hg. Con queste modifiche l'intera operazione di pulizia

raramente necessita di un tempo superiore ad 1 ora. Il procedimento di estrazione dell'argon si articola attualmente nei seguenti momenti in successione:

TABELLA 1

A) Pressione statica della linea di estrazione:	10^{-8} mm Hg ca.
B) Pressione statica dello spettrometro di massa MS10:	10^{-8} Hg
C) Rapporto misurato $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ nell'aria =	294 ± 2
D) Fondo statico dello spettrometro per le masse:	
	$^{40}\text{Ar} = 5,5 \times 10^{-10}$ c.c.S.T.P.
	$^{36}\text{Ar} = 9 \times 10^{-11}$ c.c.S.T.P.
E) Fondo statico della linea alle masse:	
	$^{40}\text{Ar} = 7,4 \times 10^{-10}$ c.c.S.T.P.
	$^{36}\text{Ar} = 9,5 \times 10^{-11}$ c.c.S.T.P.
F) Pressione interna nello spettrometro con campione sotto analisi statica:	10^{-7} mm Hg, 10^{-6} mm Hg ca.
G) Capacità di purificazione della linea di estrazione per i gas:	
	N_2 99% 99,8% ca.
	CO_2 100% ca.
	O_2 100% ca.
	H_2O 100% ca.
H) Composizione isotopica iniziale dello spike utilizzato nel corso della sperimentazione 1975-1976 - Spike H_1 :	
	$^{38}\text{Ar} = 7,7915 \cdot 10^{-6}$ c.c.S.T.P. (98,31%)
	$^{40}\text{Ar} = 8,1499 \cdot 10^{-8}$ c.c.S.T.P. (1,03%)
	$^{36}\text{Ar} = 5,2280 \cdot 10^{-8}$ c.c.S.T.P. (0,66%)
I) Calibrazione di standard internazionali (sperimentazione 1975-1976)	
	Muscovite P207: $80,2 \pm 1$ (81 ± 1)
	Muscovite Berna 4M: $18,1 \pm 0,8$ ($18,7 \pm 0,5$)
	Fonolite MZ: $7,7 \pm 0,4$ ($7,4 \pm 0,3$)
	Ossidiana M. Arci: $2,95 \pm 0,2$ ($3 \pm 0,2$)
	(Valori in milioni di anni)

- 1) Evacuazione dell'intero sistema e decontaminazione del « getter », della fornace al titanio e del manometro di Alpert fino alla pressione statica di ca. 10^{-8} mm Hg.
- 2) Immissione dello « spike » di ^{38}Ar e fusione del materiale.
- 3) Purificazione con solo « getter » o, quando è necessario, con « getter » e fornace al titanio fino a che la pressione nel sistema, misurata con il « Pirani », non sia minore di 10^{-3} mm Hg.
- 4) Raffreddamento (solo nei casi di faticosa e lenta purificazione, alla temperatura dell'azoto liquido, del « dito freddo »).
- 5) Raccolta del campione nel « take off » o suo immediato invio allo spettrometro di massa.

Nella linea è stato montato il getter della SAES AP 10 G₆.

Il procedimento è stato collaudato utilizzando diversi tipi di minerali e rocce anche molto alterate, ricche di acqua e carbonati, nonché con campioni d'aria.

I risultati sperimentali ottenuti e alcune caratteristiche delle condizioni di lavoro sono riportate nella tabella che segue.

Facciamo notare che mentre i valori riportati nelle voci A, B, C, F, G, rappresentano condizioni di operazione approssimativamente costanti, quelli delle voci D, E, sono relativi ad « analisi tipo ».

Ringraziamenti. — Gli Autori ringraziano il prof. M. FORNASERI per la revisione critica del manoscritto e il sig. sig. OSVALDO FOGÙ, maestro vetraio, per l'opera svolta nell'allestimento delle linee da vuoto.

BIBLIOGRAFIA

- EVERNDEN J.F., CURTIS G.H. (1965) - *Potassium argon dating of late cenozoic rocks in east Africa and Italy*. Current Anthropology, 6, 343-385.
- NICOLETTI M. (1969) - *Datazioni K-Ar di alcune vulcaniti delle regioni vulcaniche Cimina e Vicana*. Per. di Mineral., 38, I, 1-20.
- NICOLETTI M., PETRUCCIANI C. (1973) - *The age of the alkaline rhyolites of the central eastern ethiopian plateau and of the edge of the rift*. Atti Accad. Naz. dei Lincei, 45, V, 471-476.