

# **Il metodo $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ e relative applicazioni**

Marinella A. Laurenzi  
Istituto di Geoscienze e  
Georisorse, CNR, Pisa

# Qualche cenno storico

- Radioattività del K
- $^{39}\text{K}$  e  $^{41}\text{K}$
- $^{40}\text{K}$
- Doppio schema di decadimento
- Scoperta di  $^{40}\text{Ar}$  in vecchi minerali potassici
- K/Ar
- $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$
- $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  con sonda laser
- Thompson, Campbell & Woods (1905-1908)
- Aston (1921)
- Nier (1935)
- Von Weizsacker (1937)
- Aldrich & Nier (1948)
- Smits & Gentner (1950)
- Merrihue & Turner (1966)
- Megrue (1973)

# Decadimento radioattivo

Trasformazione spontanea di un isotopo di un elemento instabile (radioattivo o genitore) in un altro isotopo, che può essere sia stabile che radioattivo, denominato radiogenico o figlio, attraverso l'emissione di radiazioni.

N = Numero di neutroni

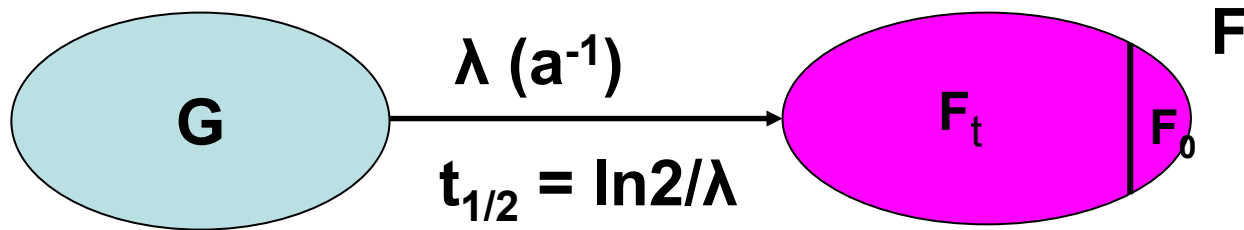
Z = Numero di protoni

A = Numero di massa (Z+N)

|  |   |   |
|--|---|---|
| <b>Decadimento <math>\alpha</math> [<math>\text{He}^{++}</math>]</b>         | <b><math>X(Z,N,A) \rightarrow Y(Z-2, N-2, A-4)</math></b>     | <b><math>^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}</math></b> |
| <b>Decadimento <math>\beta^-</math> [<math>n \rightarrow p + e^-</math>]</b> | <b><math>X(Z,N,A) \rightarrow Y(Z+1, N-1, A)</math></b>       | <b><math>^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}</math></b>   |
| <b>Decadimento <math>\beta^+</math> [<math>p \rightarrow n + e^+</math>]</b> | <b><math>X(Z,N,A) \rightarrow Y(Z-1, N+1, A)</math></b>       | <b><math>^{11}\text{C} \rightarrow ^{11}\text{B}</math></b>     |
| <b>Decadimento E.C. [<math>p + e^- \rightarrow n</math>]</b>                 | <b><math>X(Z,N,A) + e^- \rightarrow Y(Z-1, N+1, A)</math></b> | <b><math>^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}</math></b>    |

# Decadimento radioattivo

Ogni processo di decadimento è caratterizzato da una costante di decadimento  $\lambda$ , che rappresenta la probabilità che quel particolare processo di decadimento abbia luogo nell'unità di tempo. L'isotopo radioattivo ( $G$ ) decade nell'isotopo radiogenico ( $F_t$ ). In genere nel sistema pre-esiste una certa quantità dell'isotopo radiogenico ( $F_0$ ).



$$F_t = G (e^{\lambda t} - 1)$$

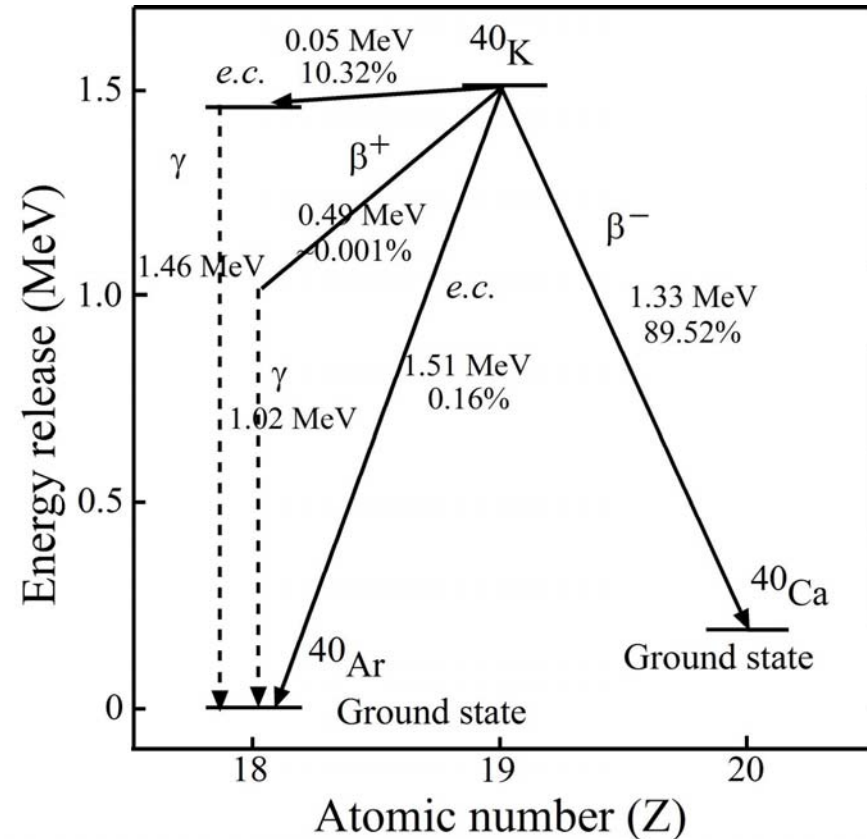
$$F = F_0 + G (e^{\lambda t} - 1)$$

**Condizioni da soddisfare per poter usare un geocronometro:**

- 1 - il sistema non deve aver acquistato o perso l'isotopo genitore e/o l'isotopo figlio**
- 2 -  $F_0$  deve essere noto o derivabile**
- 3 - la costante di decadimento  $\lambda$  deve essere nota con precisione**

# Decadimento di $^{40}\text{K}$

- $\lambda_{\beta^-}$   **$4.962 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$**
- $\lambda_e$   **$0.572 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$**
- $\lambda'_e$   **$0.0088 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$**
- $\lambda = \lambda_{\beta^-} + \lambda_e + \lambda'_e$   **$5.543 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$**
- **Branching ratio**
- $(\lambda_e + \lambda'_e) / \lambda_{\beta^-}$   **$0.117 \pm 0.001$**
- $\lambda / (\lambda_e + \lambda'_e)$   **$9.540$**
- $t_{1/2}$   **$1.250 \times 10^9 \text{a}$**



## Bibliografia

Steiger & Jäger, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, 359-362, 1977.

Figura riadattata da McDougall & Harrison: *Geochronology and thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  method*. London/New York: Oxford University Press, 212 pp.

# Complessi isotopici di Ar, K, Ca

Il potassio (K) è l'ottavo elemento per abbondanza nella crosta terrestre (~ 2% in peso). Quindi i metodi K/Ar ed  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  sono legati al decadimento di un isotopo (non abbondante, perché il  $^{40}\text{K}$  rappresenta solo lo 0.0117 % del complesso isotopico del potassio) di un elemento maggiore, e non di un elemento traccia come la maggior parte dei metodi geocronologici.

L'argon costituisce lo 0.93% dell'atmosfera terrestre.

## Potassio

$^{39}\text{K}$ = 93.08%  
 $^{40}\text{K}$ = 0.01167%  
 $^{41}\text{K}$ = 6.91%

## Argon

$^{36}\text{Ar}$ = 0.337%  
 $^{38}\text{Ar}$ = 0.063%  
 $^{40}\text{Ar}$ = 99.6%

## Calcio

$^{40}\text{Ca}$ = 96.94%  
 $^{42}\text{Ca}$ = 0.65%  
 $^{43}\text{Ca}$ = 0.14 %  
 $^{44}\text{Ca}$ = 2.08%  
 $^{46}\text{Ca}$ = 0.003%  
 $^{48}\text{Ca}$ = 0.19%

$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$

$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar} = 5.35$

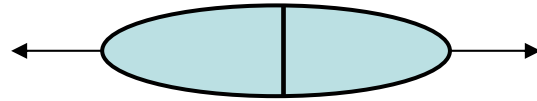
# Applicabilità del metodo

- Il  $t_{1/2}$  del  $^{40}\text{K}$  è di 1250 Ma, quindi l'intervallo teorico di applicabilità dei metodi basati sul suo decadimento è pari a poco più di 12 miliardi di anni, cioè 2,7 volte l'età del sistema solare.
- Questo farebbe supporre un utilizzo prevalente su campioni relativamente vecchi, ed in effetti la metodologia  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  (e K/Ar) copre sia l'intero intervallo di età riportate per il nostro pianeta (0.002-~3800 Ma) sia quello del sistema solare (fino a ~4550 Ma).
- Fino dai primi lavori di letteratura si è dimostrato molto adatto anche a campioni giovani, tanto che i metodi Ar sono ampiamente utilizzati per campioni Quaternari.
- Sia il K/Ar che l'  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  permettono di effettuare una datazione utilizzando una singola fase minerale. Nel caso dei metodi K/Ar sono necessarie due aliquote di campione, per la determinazione della concentrazione di K ed Ar. Nel metodo  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  si utilizza una sola aliquota di campione, irraggiata in un reattore nucleare, sulla quale si determinano i rapporti tra genitore e figlio.
- I minerali che contengono K come elemento maggiore o come traccia sono tantissimi: feldspatoidi (kalsiliti, leuciti, nefeline), feldspati alcalini, miche (muscoviti, biotiti, glauconiti, stilpnomelani, illiti), anfiboli, plagioclasi, vetro, cloruri e solfati di K.

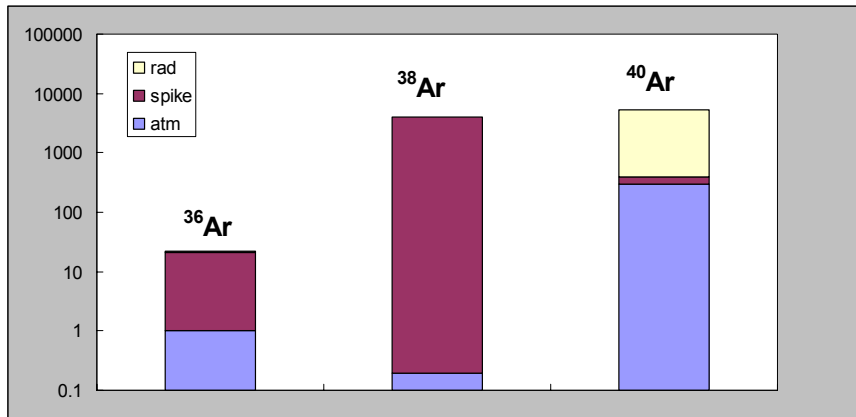
# Metodo K/Ar convenzionale

$$t = 1/\lambda_t \ln \left( \left( \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} \right) \left( \frac{\lambda_t}{\lambda_e} \right) + 1 \right)$$

Determinazione della concentrazione di K (AAS, fometria di fiamma, diluizione isotopica)



Determinazione della concentrazione di  ${}^{40}\text{Ar}$  (diluizione isotopica con uno spike di  ${}^{38}\text{Ar}$ )



$$F_0 = {}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 295.5 \text{ (rapporto atmosferico)}$$

Quando  $F_0 \sim F_t$ ,  $F_t$  è affetto da una elevata incertezza analitica. Di conseguenza, anche l'età sarà caratterizzata da un errore elevato.

**Poiché la composizione isotopica iniziale del sistema è assunta (= atmosfera), possiamo considerare le età K/Ar come età modello.**



# Metodo K/Ar: tecnica Cassignol (“unspiked”)

- La misura di Ar si basa su una tecnica di confronto:
  - 1) tra Ar del campione ed Ar atmosferico introdotto successivamente in quantità tale da dare lo stesso segnale di  $^{40}\text{Ar}$  (determinazione della percentuale di  $^{40}\text{Ar}$  radiogenico nel campione);
  - 2) tra il segnale di  $^{40}\text{Ar}$  del campione e quello ottenuto da una curva di calibrazione con concentrazioni note di Ar (concentrazione di  $^{40}\text{Ar}$ ).
- Tutti e tre gli isotopi dell'argon vengono misurati simultaneamente, perché lo spettrometro usato è un multicollettore, quindi i tempi di misura sono ridotti. La maggior parte, se non tutti, i dati K/Ar convenzionale presenti in letteratura sono stati ottenuti con spettrometri a singolo collettore.
- Questa variante del metodo K/Ar è caratterizzata da errori analitici molto bassi anche quando  $F_0 \sim F$ , perché calcola in maniera molto diversa l'errore derivante da quel fattore rispetto al metodo K/Ar spiked ed anche al metodo  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ .
- **Poiché l'intera frazione di  $^{40}\text{Ar}$  non atmosferica viene considerata tutta derivante dal decadimento di  $^{40}\text{K}$ , assumendo quindi un sistema chiuso, possiamo considerare le età K/Ar unspiked come età modello.**

## *Bibliografia*

*Cassignol & Gillot. Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and applications. In: G.S. Odin (Editor), Numerical Dating in Stratigraphy. Wiley, Chichester, 159-179, 1982.*  
*Gillot & Cornette. Chemic. Geol., 59, 205-222, 1986.*

# Metodo $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ : procedimento analitico

- **Preparazione del campione.** Separazione mineralogica o preparazione di una sezione lucida per analisi in situ, lisciviazione acida ove necessaria, lavaggio in metanolo (o alcool) ed acqua, impacchettamento in Al commerciale.
- **Preparazione dell'irraggiamento.** I campioni vengono impilati insieme ad opportuni standard in una fiala di quarzo del diametro di circa 9 mm, che viene poi chiusa a fiamma.
- **Irraggiamento nel canale centrale di un reattore** (il TRIGA di Pavia nel nostro caso) per il tempo necessario a raggiungere una dose neutronica adatta all'intervallo di età presunte dei campioni.
- “*Dead time*” di durata variabile a seconda della radioattività dei campioni e successivo **trasporto in laboratorio** tramite vettore specializzato.
- Spacchettamento della fiala, ed **analisi di standard e campioni.**

# Campioni

- Minerali contenenti K come costituente maggiore: leuciti, K-feldspati, muscoviti, biotiti
- Minerali contenenti K come elemento in traccia: anfiboli, plagioclasti, scapoliti, *pirosseni*
- Rocce totali e paste di fondo
- Sezioni lucide di rocce ignee e metamorfiche per analisi in-situ
- Vetro vulcanico (ossidiane, shards), vetro formatosi per impatti meteoritici (impact glass e tektiti), vetro formatosi per frizione lungo piani di faglia (pseudotachiliti)
- Rocce extra-terrestri: campioni lunari e meteoriti
- Minerali di alterazione, come i solfati del gruppo delle alunite ed ossidi di manganese del gruppo delle hollanditi

# Irraggiamento

Il metodo  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  prevede l'utilizzo di un' unica aliquota di campione, che viene irraggiata in un reattore nucleare per provocare la reazione



$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{K} \Delta t [\Phi_e \sigma_e] e^{-\lambda t} \quad ^{39}\text{Ar } t_{1/2} = 269 \text{ a}$$

$\Delta t$  = durata dell'irraggiamento

$\Phi_e$  = densità di flusso neutronico di energia e

$\sigma_e$  = sezione di cattura di  $^{39}\text{K}$  per neutroni di energia e

La produzione di  $^{39}\text{Ar}$  avviene principalmente nell'intervallo energetico tra 1.2 e 7 MeV (neutroni veloci): la posizione migliore dal punto di vista energetico è il canale centrale del reattore, dove il rapporto tra neutroni veloci e termici è più favorevole.

*Bibliografia relativa alla metodologia ed irraggiamento*

*Crasty & Mitchell, Earth Planet. Sci. Letters, 1, 121-122, 1966.*

*Merrihue & Turner, J. Geophys. Res., 71, 2852-2857, 1966.*

*Mitchell, Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 781-790, 1968.*

*Turner, Earth Planet. Sci. Letters, 10, 227-234, 1971.*

# Il fattore di irraggiamento J

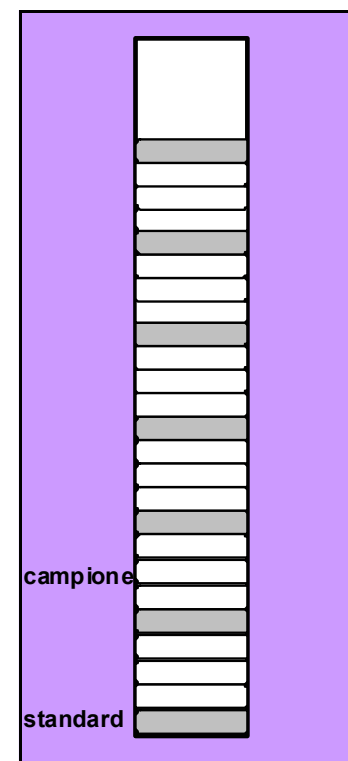
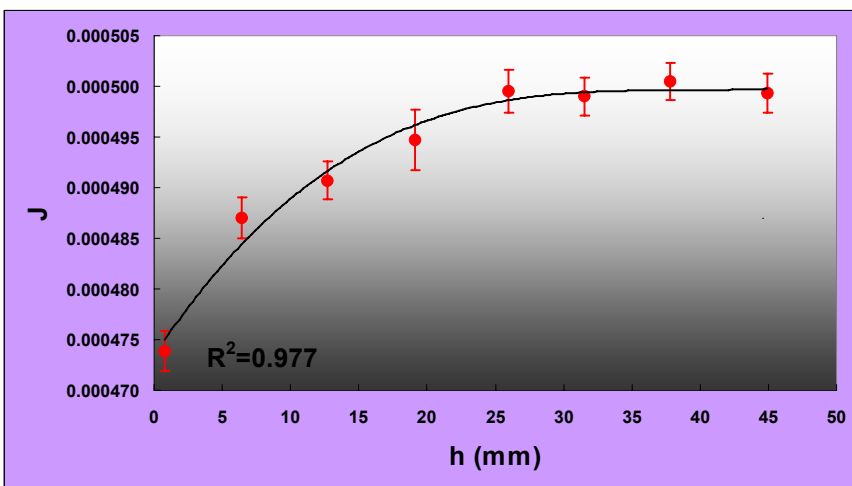
Il flusso neutronico non è costante lungo il canale centrale, quindi varierà anche la quantità di  $^{39}\text{Ar}$  che si formerà in singole posizioni. E' impossibile calcolare con precisione la concentrazione di K dall'equazione che abbiamo visto precedentemente. L'entità dell'irraggiamento viene calcolata in maniera indiretta tramite il fattore di irraggiamento J, utilizzando degli standard di età nota.

$$^{40}\text{Ar}^* = (\lambda_{\text{EC}}/\lambda_t)^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1)$$

$$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K = \left[ (\lambda_{\text{EC}}/\lambda_t) (^{40}\text{K}/(^{39}\text{K}\Delta t [\varphi_e \sigma_e de])) \right] (e^{\lambda t} - 1)$$

$$J = (e^{\lambda t} - 1) / ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$$

$$t = 1/\lambda \ln [ J (^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K) + 1 ]$$



*Schema di una fiala da irraggiare e grafico di variazione di flusso calcolato con gli standard.*

# Interferenze nucleari

- L'irraggiamento produce, oltre alla reazione desiderata, una serie di reazioni nucleari con gli isotopi degli elementi vicini all'Ar nella tabella periodica (i.e., Cl, K, Ca), per le quali bisogna calcolare dei fattori di correzione.
- Calcolando i tempi di irraggiamento, bisogna cercare di minimizzare le seguenti interferenze nucleari, allo scopo di ridurre l'incertezza analitica.
- $^{40}\text{Ca} (n, n\alpha) ^{36}\text{Ar} (-7.04 \text{ MeV}, 97\%)$
- $^{40}\text{Ca} (n, \alpha) ^{37}\text{Ar} (+1.75 \text{ MeV}, 97\%)$
- $^{42}\text{Ca} (n, \alpha) ^{39}\text{Ar} (+0.35 \text{ MeV}, 0.64\%)$
- $^{40}\text{K} (n, p) ^{40}\text{Ar} (+2.29 \text{ MeV}, 0.0117\%)$
- $^{37}\text{Cl} (n, \gamma) ^{38}\text{Cl} (\beta^-) ^{38}\text{Ar}$
- $^{37}\text{Ar} t_{1/2} = 35.1 \text{ g}$
- $^{38}\text{Cl} t_{1/2} = 37.3 \text{ m}$
- Quanto devo irraggiare i campioni per poter effettuare una buona misura? La durata dell'irraggiamento aumenta con l'aumentare dell'età dei campioni, per poter mantenere un rapporto  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$  ottimale.

Bibliografia: Turner, *Earth Planet. Sci. Letters*, 10, 227-234, 1971.

# Analisi del campione

Un singolo punto analisi (laboratorio  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  di IGG-CNR, Pisa) richiede 40-50 minuti e comprende:

- Campionamento: riscaldamento parziale fino a fusione (step-heating), fusione in unica soluzione, analisi in-situ
- Purificazione della fase gassosa rilasciata dal campione durante la fase precedente in una linea ad ultra alto vuoto (UHVS)
- Analisi spettrometrica

Segue l'elaborazione dei dati, ed il calcolo dell'età e dell'errore del singolo punto analisi. Il calcolo dell'età e dell'errore del campione si otterrà dall'elaborazione di tutti i punti analisi relativi ad un campione.

# Campionamento

- Le metodologie di campionamento classiche utilizzano il forno a resistenza, raramente un forno a radiofrequenze. Negli ultimi anni, i forni sono stati affiancati, e spesso completamente sostituiti, dalle sonde laser, utilizzate come mezzo fondente.
- I forni hanno generalmente sistemi di controllo della temperatura che permettono di riscaldare il campione ad intervalli discreti di temperatura, fino a giungere alla fusione.
- Le sonde laser permettono un'ampia gamma di metodologie di campionamento, in funzione del tipo di laser utilizzato.
- La radiazione laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) è caratterizzata da intensità, direzionalità, monocromaticità, coerenza.
- La lunghezza d'onda del laser, che spazia dall'ultravioletto (UV) al lontano infrarosso (IR), determina il tipo di interazione con i minerali.
- Le sequenze temporali in uscita di un fascio laser dalla cavità di risonanza sono diverse, ed influenzano le interazioni tra fascio e materia. Quelle che ci interessano ai fini del campionamento sono essenzialmente tre: continuo, impulsato (durata dell'impulso variabile da 0.1-1 msec) e Q-switch (durata degli impulsi variabile da 10 a 1000 nsec).



# Campionamento

- Il primo utilizzo di un laser come mezzo fondente in geocronologia  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  risale al 1973, e fino all'inizio degli anni '80 il laser fu utilizzato esclusivamente su meteoriti e campioni lunari. Durante gli anni '80 i laboratori dotati di sonde laser erano pochissimi, ed erano tutti coinvolti anche o soltanto nello studio di campioni extraterrestri.
- Le tipologie di laser maggiormente utilizzate in geocronologia  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  sono:
  - 1) laser nell' ultravioletto (UV), come i Nd-YAG con generazione di quarta armonica ( $\lambda=266$  nm), o i laser ad eccimeri;
  - 2) laser nel visibile (laser ad Ar);
  - 3) laser nell'infrarosso (IR: Nd-YAG);
  - 4) laser nel lontano infrarosso ( $\text{CO}_2$ ).
- La possibilità di generare potenze notevoli e di portarle ad una localizzazione ben precisa con modalità temporali variabili ha aperto nuove strade microanalitiche nell'ambito della geocronologia  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ .
- L'utilizzo di sonde laser ha permesso di abbassare notevolmente i bianchi analitici, permettendo quindi l'uso di campioni molto piccoli. Attualmente il fattore limitante sulle dimensioni del campione da analizzare dipende dalla sensibilità analitica dello spettrometro di massa, perché un laser UV permette spot di pochi micron di diametro.

## Bibliografia

Kelley, Arnaud and Turner, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3519-3525, 1994.

Megue, *J. Geophys. Res.*, 78, 3216-3221, 1973.

Svelto. *Principi dei laser*. Tamburini Ed. Milano, 262 pp.

# Purificazione

- Il campionamento porterà al rilascio di una fase gassosa di cui l'argon è solo uno dei componenti. La purificazione ha lo scopo di eliminare tutti i gas reattivi, lasciando una miscela di gas rari.
- Il processo di purificazione avviene attraverso la reazione del campione con getters (leghe metalliche ad elevata superficie di reazione) mantenuti a diversa temperatura, per coprire l'intera gamma di adsorbimento dei composti da eliminare.
- Quando si utilizzano campioni piuttosto grandi ed estrazione con forno avviene in genere un doppio stadio di pulizia, prima con una spugna di Ti a circa 800°C, seguita poi da un secondo stadio sui getters.
- Alcuni laboratori utilizzano un sistema criogenico (un tubicino mantenuto a temperature molto basse) per un ulteriore stadio di pulizia, condensando componenti indesiderate.

# Lo spettrometro di massa

- Uno spettrometro di massa per gas rari è uno strumento che permette di misurare composizioni isotopiche di campioni molto piccoli. Comprende:
  - 1) una sorgente con un filamento incandescente, che ha lo scopo di ionizzare il gas proveniente dalla linea di estrazione e purificazione;
  - 2) un tubo di volo;
  - 3) un magnete il cui campo eserciterà una forza sul fascio ionico tale che gli ioni percorreranno raggi dipendenti dal loro rapporto  $m/e$  (massa/carica);
  - 4) il/i collettori, rappresentati da coppe Faraday e moltiplicatori di ioni;
  - 5) un getter per mantenere costante la pressione interna;
  - 6) un sistema di pompaggio per assicurare e mantenere un ultra alto vuoto nel tubo di volo.
- Le misure di composizione isotopica dell'Ar avvengono in statico, cioè con il tubo di volo isolato dal sistema di pompaggio.

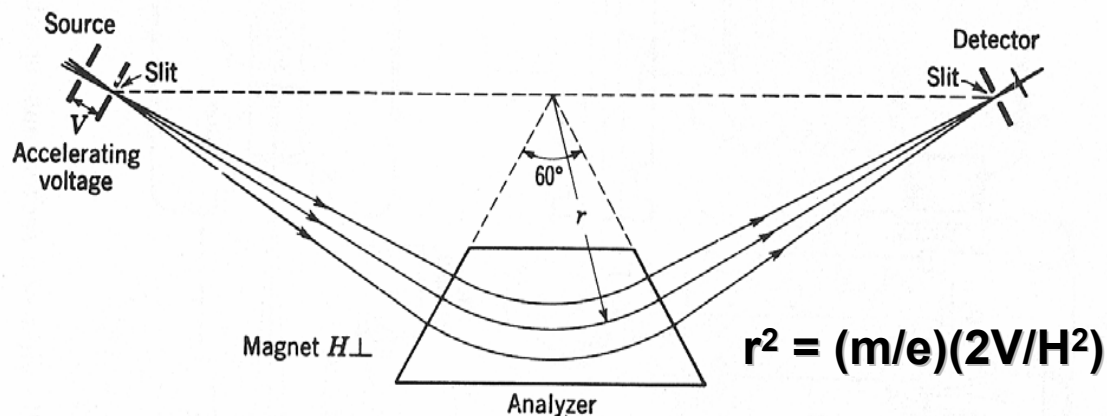
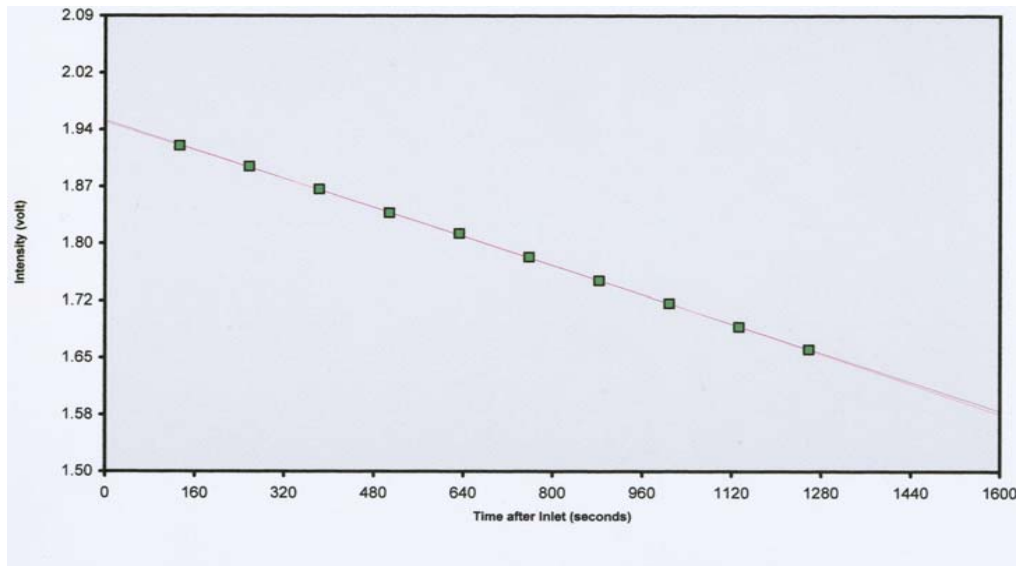


Figura riadattata da

White & Wood: *Mass spectrometry*.  
Wiley & Sons Ed., New York, 773 pp.

# Analisi spettrometrica

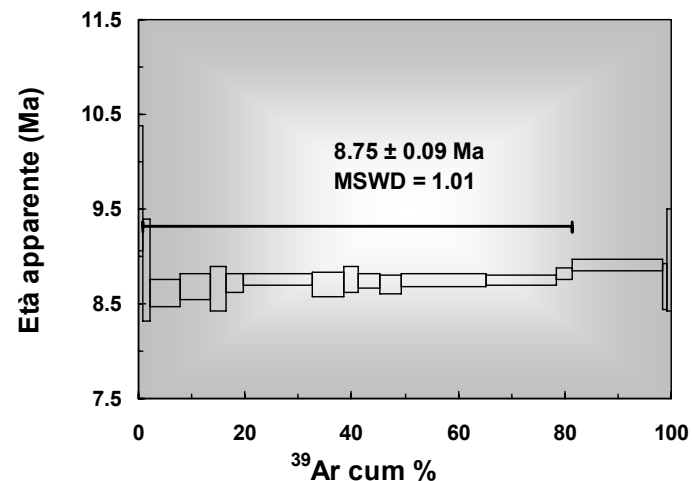
- La misura spettrometrica in statico ha il problema dell'effetto memoria. L'intensità del picco varia con il tempo a causa di processi di assorbimento e de-assorbimento con le pareti e gli altri componenti dello spettrometro di massa.
- In genere c'è una diminuzione in intensità con il tempo per isotopi molto abbondanti (processo di assorbimento prevalente), un aumento per isotopi poco abbondanti (processo di de-assorbimento prevalente).
- Per ovviare a questo inconveniente, l'intensità del picco, oppure i rapporti tra picchi, vengono estrapolati al cosiddetto "*tempo 0*", cioè a quando il gas è stato introdotto nello spettrometro di massa, usando estrapolazioni lineari od esponenziali.
- Una misura spettrometrica in genere non riflette i rapporti reali tra isotopi, a causa di effetti vari a livello di sorgente e di moltiplicatore, che dipendono dalla massa e che provocano un frazionamento isotopico. La correzione viene fatta misurando uno standard di aria, la cui composizione isotopica è nota.



*Estrapolazione a tempo 0 di  $^{40}\text{Ar}$  di uno standard di aria.  
Programma di elaborazione dati ArArCALC (Koppers, Computer & Geosciences, 28, 605-619, 2002).*

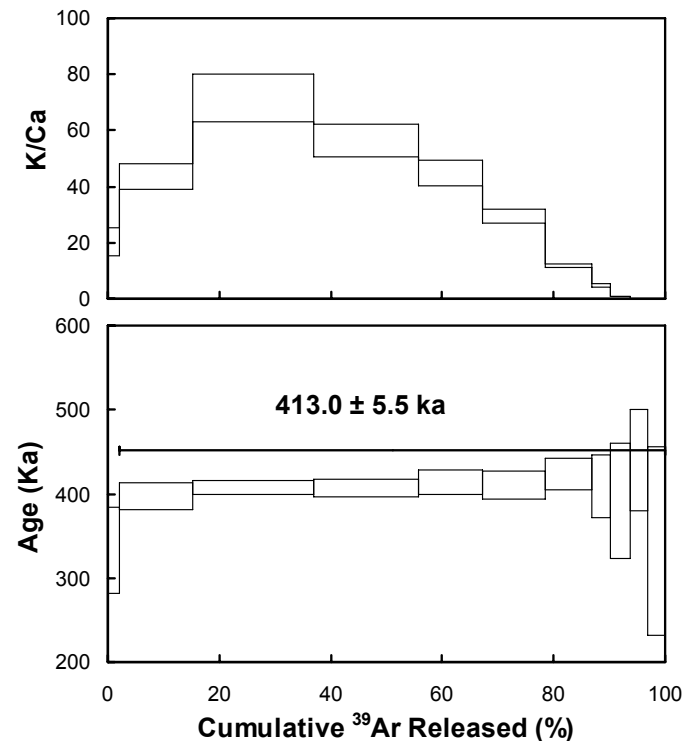
# Step-heating: calcolo dell'età

- Viene utilizzato su rocce totali, paste di fondo, popolazione di minerali, cristalli singoli. Il campione viene riscaldato a temperature (se si utilizza un forno) o alimentazioni (se si utilizza un laser) crescenti fino alla fusione, e per ogni intervallo di temperatura viene calcolata un'età apparente.
- L'analisi viene rappresentata sotto forma di spettro di età, con in ascisse la percentuale di  $^{39}\text{Ar}$  rilasciata ed in ordinata l'età ed il relativo errore analitico. L'età (età di plateau) si ottiene in genere dalla media pesata di una percentuale significativa di  $^{39}\text{Ar}$  (in genere 70-75%) ed numero significativo di intervalli di età (almeno 3) concordanti entro il  $2\sigma$  analitico. Questa tecnica permette di identificare dati anomali all'interno del campione ed escluderli dal calcolo dell'età.



# Interferenze nucleari di Ca e Cl

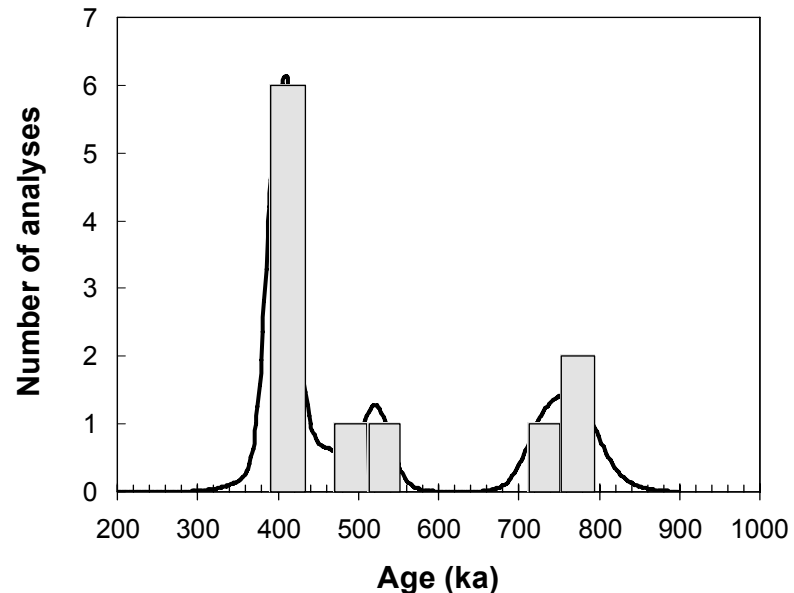
- Le interferenze nucleari dovute alle reazioni con elementi vicini al K nella tabella periodica degli elementi rappresentano un problema analitico, ma sono anche una risorsa, perché permettono di avere informazioni sul chimismo del materiale che ha fornito la frazione di gas analizzata, tramite gli isotopi  $^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}$  e  $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ .
- Rapporti anomali K/Ca e K/Cl in minerali di composizione chimica nota possono indicare la presenza di inclusioni solide o gassose nei cristalli, o di minerali di alterazione di dimensioni infinitesime.
- Nei sistemi di composizione mineralogica mista, come paste di fondo e rocce totali, il rapporto K/Ca permette di controllare le fasi minerali che concorrono ai vari intervalli di temperatura. Nelle fusioni totali su cristallo singolo i rapporti tra K, Ca e Cl permettono di discriminare cristalli di diversa composizione chimica e/o leggermente alterati. Nelle analisi in-situ l'informazione è analoga, permettendo di discriminare anche all'interno del singolo cristallo.



**Pasta di fondo**

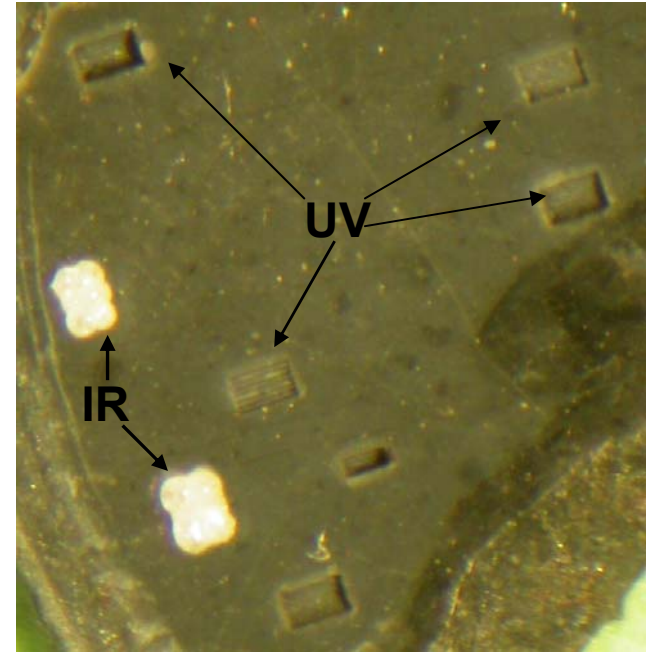
# Fusione totale su cristallo singolo

- Viene utilizzato su minerali di dimensioni e contenuto in K variabili a seconda dell'età. E' particolarmente utile quando si analizzano tephra distali, o comunque livelli ad elevata componente detritica.
- Praticamente fornisce l'età K/Ar di ogni singolo cristallo, permettendo quindi di identificare l'eventuale presenza di più popolazioni di cristalli.
- L'età della formazione si ottiene dalla media pesata dei cristalli di età concordante entro il  $2\sigma$  analitico oppure dalla media semplice
- Viene abitualmente mostrato come diagramma di probabilità



# Analisi in-situ

- Un altro dei vantaggi legati all'uso del laser come mezzo fondente è la possibilità di effettuare analisi in-situ su sezioni lucide. In genere la sezione viene fotografata in BSE, per avere una identificazione dei minerali presenti.
- Gli scopi sono molteplici: ottenere traverse su minerali, analizzare più generazioni dello stesso minerale presenti in un campione, analizzare minerali troppo piccoli per essere separati oppure inclusi in altri minerali.
- Le sonde laser UV, presenti in molti laboratori, permettono spots di poche micron di diametro, ma il fattore limitante è legato alla sensibilità strumentale degli spettrometri attualmente in uso, che confina le analisi in-situ a campioni relativamente vecchi.
- Il calcolo dell'età del campione dipende dal problema in esame. Si utilizza spesso il diagramma di probabilità come maniera di visualizzare i dati, oltre ovviamente alle sezioni con indicati i punti analisi e le relative età apparenti.

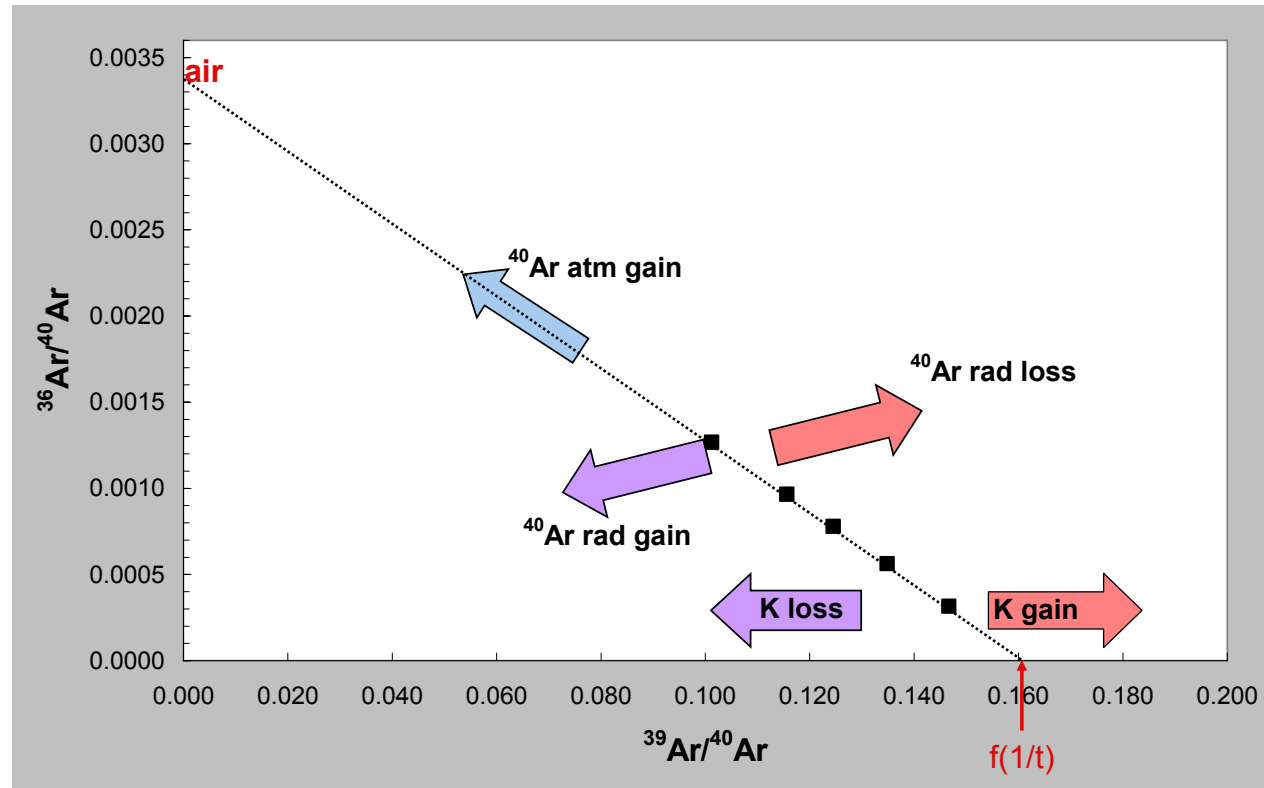


*La figura contiene aree campionate con laser IR ed aree sottoposte ad ablazione con laser UV*



# Controllo della composizione isotopica iniziale ( $F_0$ )

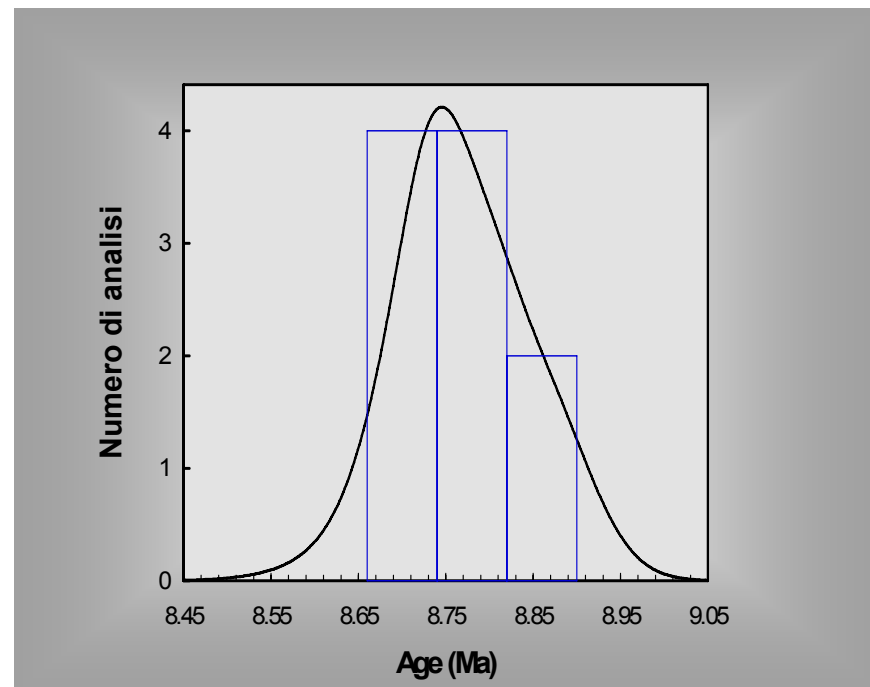
Questo controllo avviene attraverso l'uso dei diagrammi di correlazione isotopica ("isocrona"). Nella geocronologia  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  si usa un diagramma che prevede l'isotopo  $^{40}\text{Ar}$ , che è il più abbondante e quello con l'errore analitico più piccolo, come denominatore dei rapporti sui due assi, che saranno  $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  e  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ . L'intercetta sulle ordinate ci darà la composizione isotopica iniziale, mentre l'età sarà calcolata dall'intercetta sulle ascisse ( $1/x = ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ )



*Nel grafico sono indicati i percorsi dei punti analisi per la perdita e/o l'acquisto dell'isotopo genitore e figlio e per la contaminazione atmosferica.*

# Metodo $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ : il misterioso $\pm$

- Le misure di età sono associate ad un errore che viene poi usato per confrontare il campione in esame con altri campioni oppure con misure di età ottenute con altri metodi.
- L'errore finale di una misura  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  deriva da una gerarchia piuttosto complessa. Spesso negli articoli non viene chiaramente indicato il livello di errore riportato per i vari campioni e di conseguenza gli errori associati alle misure  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  possono non essere direttamente confrontabili tra di loro.
- **L' errore analitico** è strettamente legato alla misura spettrometrica, ed è di entità variabile, anche di qualche ‰ per campioni molto buoni. Questo tipo di errore deve essere usato nei calcoli interni al campione, cioè quando si confrontano i dati relativi ai vari steps oppure le popolazioni di cristalli singoli.
- **Errore sul fattore di irraggiamento J**, che comprende l'errore derivante dall'incertezza sul flusso neutronico nella fiala contenente i campioni e l'errore dovuto all'incertezza sull'età dello standard. Può a sua volta essere diviso nelle sue due componenti.
- **Errore dovuto all'incertezza sulle costanti di decadimento.**



Età  $\pm 2\sigma$  MSWD = 1.4

8.77  $\pm$  0.04 Ma (errore analitico)

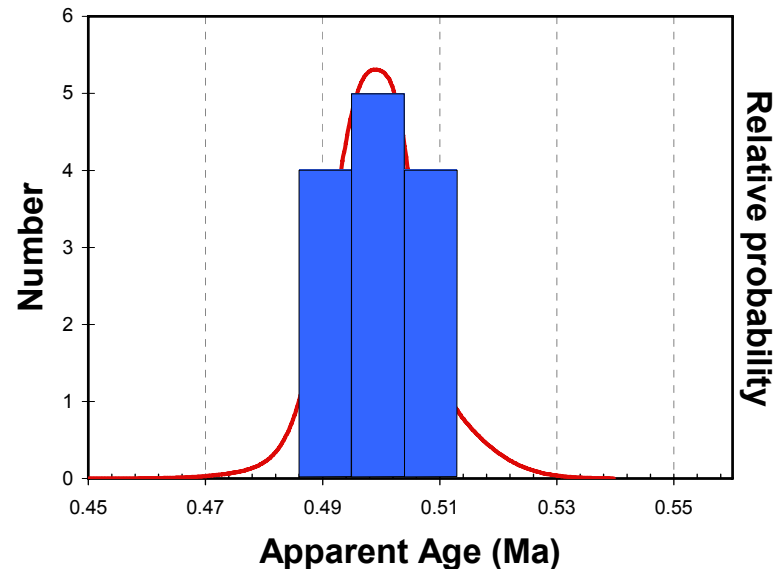
8.77  $\pm$  0.09 Ma (+ errore flusso e standard)

8.77  $\pm$  0.10 Ma (+ errore costante decadimento)

# Metodo $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ : il misterioso $\pm$

- Lo stesso errore analitico può essere calcolato in maniera diversa da laboratorio a laboratorio, ponendo ulteriori problemi all'utente non addetto ai lavori.
- Il problema riguarda principalmente le età su cristallo singolo, dove l'età può essere calcolata come media pesata o media semplice, e l'errore può rappresentare la deviazione standard, il 95% confidence level, oppure il SEM (Standard Error of the Mean) dove l'errore viene diviso per  $\sqrt{N}$ .
- L'errore risultante sarà molto diverso, come si può vedere dall'esempio.

$499 \pm 6.0$  ka (media e dev std)  
 $499 \pm 1.6$  ka (media e SEM)  
 $499 \pm 2.5$  ka (media pesata e  $2\sigma$ )  
SEM (errore standard della media)  
= dev std/ $\sqrt{N}$



# Metodo $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ : recoil

- L'energia prodotta durante la reazione nucleare che porta alla formazione di  $^{39}\text{Ar}$ , si trasferisce sotto forma di energia cinetica all'atomo, che si sposta a breve distanza dalla sua posizione. Questo spostamento è l'effetto "recoil" (Turner & Cadogan, 1974), per il quale gli stessi Autori calcolarono un "mean depletion layer" di circa  $0.08\ \mu\text{m}$ , sostanzialmente confermato da esperimenti successivi.
- Lo stesso fenomeno interessa gli altri isotopi nucleogenici,  $^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}$  e  $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ . Recentemente Jourdan et al. (2007) hanno suggerito da dati sperimentali una perdita di  $^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}$  pari a  $\sim 98\%$  in granuli di  $\sim 5\ \mu\text{m}$ . Valori di gran lunga inferiore, pochi Å sono stati misurati per il  $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$  (Onstott et al., 1995).
- Lo stesso atomo di  $^{40}\text{Ar}$ , formato dal decadimento di  $^{40}\text{K}$  subisce una minima dislocazione, del tutto trascurabile rispetto a quella di  $^{39}\text{Ar}$ .

# Metodo $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ : recoil

- **Perdita di  $^{39}\text{Ar}$ .** Se l'atomo di  $^{39}\text{Ar}$  durante la sua oscillazione incontra la superficie del cristallo o del granulo, andrà perso. I cristalli di dimensioni dell'ordine di pochi  $\mu\text{m}$  perdono durante l'irraggiamento percentuali significative di  $^{39}\text{Ar}$ , a meno che non si adottino procedure di confinamento sotto vuoto del campione. Questo problema riguarda soprattutto la datazione dei minerali delle argille, che sono forse gli unici minerali sui quali si applica preferibilmente il metodo K/Ar.
- **Riposizionamento di  $^{39}\text{Ar}$ .** Campioni con dimensioni dei granuli non a rischio, ma con dimensioni interne dei componenti di pochi  $\mu\text{m}$ , potranno dare spettri di età artificialmente disturbati dal recoil. L'inserimento di  $^{39}\text{Ar}$  in posizioni non corrispondenti a quelle del K, e caratterizzate da temperature diverse di rilascio della componente volatile porteranno, rispettivamente, a rapporti  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$  più elevati del reale nella prima e più bassi nella seconda.

## *Bibliografia "recoil"*

Jourdan, Matzel, Renne, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2791–2808, 2007.

Onstott, Miller, Ewing, Walsh, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1821–1834, 1995.

Turner & Cadogan, *Proceedings of the 5th Lunar and Planetary Science Conference*, 1601–1615, 1974.

# Metodo $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ : standard

- Le età  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  sono relative ad uno standard di età. Poiché la durata dell'irraggiamento dipende dalle età presunte dei campioni, in genere si utilizzano standard diversi di età diverse per coprire la scala dei tempi.
- Gli standard  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  non sono in vendita, non c'è una organizzazione con il compito di prepararli e distribuirli.
- Gli standard nel corso degli anni sono stati preparati da singoli laboratori a livello volontario, spesso come standard interni, e distribuiti gratuitamente a coloro che ne facevano richiesta od a gruppi più o meno selezionati di utenti.
- Il Servizio Geologico Americano (USGS) negli anni '80 ha preparato e distribuito una biotite (FCT) oligocenica ed un anfibolo (MMhb) cambriano inferiore. Questi due standard sono usciti con calibrizioni di età diverse dai vari laboratori dello USGS!
- L'utilizzo crescente delle misure su cristallo singolo ha evidenziato che molti standard abituali, in genere preparati per il metodo K/Ar, erano troppo disomogenei per essere utilizzati nella microanalisi. L'incertezza analitica delle misure  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  su campioni di ottima qualità è ormai dell'ordine di qualche ‰, di gran lunga inferiore agli errori associati alle età degli standard.

# Standard

- La calibrazione di uno standard dovrebbe essere basata su misure K/Ar, con le concentrazioni di  $^{40}\text{K}$  e  $^{40}\text{Ar}^*$  misurate per diluizione isotopica, in laboratori diversi, in maniera tale da avere analisi indipendenti (spikes diversi). Idealmente, la concentrazione dello spike di  $^{38}\text{Ar}$  usato per la determinazione di  $^{40}\text{Ar}^*$  dovrebbe essere calibrata contro l'Ar atmosferico. Gli standard con questa calibrazione vengono definiti standard primari.
- Gli standard di età migliori a livello microanalitico sono sanidini, ma questi minerali sono molto difficili da fondere completamente, rendendo la loro calibrazione con il metodo K/Ar analiticamente incerta.
- Per questo motivo, i vari sanidini attualmente in uso come standard di età (“standard secondari”) sono stati calibrati nel corso degli anni contro standard primari. Parimenti, esistono intercalibrazioni dei vari standard in uso.

# Standard

- Jourdan & Renne (2007) hanno pubblicato un'intercalibrazione dello standard più usato, il **sanidino FCT**, rispetto ad alcuni standard primari. Il sanidino FCT non è mai stato ufficialmente distribuito ai vari laboratori, e le aliquote in uso derivano da campionamenti e separazioni diverse.
- Uno solo dei tre standard di sanidini più usati (ACR, FCT e TCR) è ufficialmente distribuito a chiunque ne faccia richiesta, ed è l'Alder Creek (ACR), distribuito dal Berkeley Geochronology Centre (BGC).

## *Bibliografia standard*

*Hurford & Hammerschmidt, Chem. Geol. (Isotot. Geosci. Sect.), 58, 23-32, 1985.*

*Jourdan & Renne, Geochim. Cosmochim. Acta, 71, 387-402, 2007.*

*Nomade, Renne, Vogel, Deino, Sharp, Beker, Jaouni, Mundil, Chem. Geol., 218, 315–338, 2005.*

*Renne, Swisher, Deino, Karner, Owens, DePaolo, Chem. Geol., 145, 117–152, 1998.*

*Samson & Alexander, Chem. Geol. (Isotot. Geosci. Sect.), 66, 27-34, 1987.*



# Calibrazione astronomica degli standard

- Da molti anni sono in corso tentativi di datare gli standard  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  in maniera indipendente dalle misure di abbondanze isotopiche di cui abbiamo parlato finora.
- Il primo tentativo risale al 1994, quando Renne et al. utilizzarono sette età  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  di transizioni di polarità magnetica, e le calibrazioni astronomiche delle stesse polarità, per derivare un'età indipendente per lo standard di età usato, FCTsan ( $27.95 \pm 0.18$  Ma).
- Successivamente, Hilgen et al. (1997) calibrarono alcuni standard confrontando le età ottenute su due tephra con la loro età calibrate astronomicamente.
- Kuiper et al. (2008) hanno pubblicato una calibrazione astronomica, ottenuta misurando i sandini dei livelli vulcanici messiniani all'interno del bacino di Melilla (Marocco), per lo standard attualmente più usato, FCTsan, di  $28.201 \pm 0.046$  Ma.

## *Bibliografia*

*Hilgen, Krijgsman, Wijbrans, Geophysical Research Letters, 24, 2043–2046, 1997.*

*Kuiper, Deino, Hilgen, Krijgsman, Renne, Wijbrans, Science, 320, 500-504, 2008.*

*Renne, Deino, Walter, Turrin, Swisher, Becker, Curtis, Sharp, Jaouni, Geology, 22,783-786, 1994.*

# Costanti di decadimento

- I valori delle costanti di decadimento attualmente in uso derivano da una compilazione e convenzione del 1977 (Steiger & Jäger). Le costanti di decadimento del  $^{40}\text{K}$  in ambito geocronologico sono sotto “osservazione” da tempo, perché la comunità dei fisici utilizza valori diversi, derivanti da un database più ampio che si è accumulato nel tempo.
- Le costanti di decadimento si misurano in genere con una certa difficoltà, soprattutto quando il  $t_{1/2}$  è molto lungo. Il loro valore può essere calcolato in due maniere: 1) misurando il rapporto genitore-figlio in un campione la cui età sia nota indipendentemente, con le assunzioni del caso; 2) contando il numero dei prodotti di disintegrazione per unità di tempo emesse dall'isotopo in esame.
- Confrontando le età U/Pb su zirconi e  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  su sanidini ed anfiboli di unità vulcaniche ben conosciute sono state osservate discrepanze difficilmente spiegabili anche invocando un gap di età sugli zirconi causato da lunghe residenze pre-eruzione in camera magmatica.

# Costanti di decadimento

- Nuovi esperimenti e/o l'utilizzo di dati di letteratura hanno portato alcuni gruppi di ricerca a calcolare un nuovo valore per la costante di decadimento utilizzando il confronto tra età  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  ed U/Pb. Gli esiti sono leggermente diversi tra i vari esperimenti, comunque i valori di  $\lambda$  ottenuti si avvicinano a quelli utilizzati dalla comunità dei fisici.
- Per ora i vari laboratori continuano ad usare le costanti del 1977, in attesa di un accordo sull'utilizzo di nuove costanti.

## *Bibliografia*

*Begemann, Ludwig, Lugmair, Min, Nyquist, Patchett, Renne, Shih, Villa, Walker, Geochim. Cosmochim. Acta 65, 111–121, 2001.*

*Renne, Mundil, Balco, Min, Ludwig, Geochim. Cosmochim. Acta, 74, 5349-5367, 2010.*

*Steiger & Jäger, Earth Planet. Sci. Lett., 36, 359-362, 1977.*

*Villeneuve, Sandeman, Davis, Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 4017–4030, 2000.*

# Controllo del sistema genitore-figlio

**Il sistema non deve aver acquistato o perso l'isotopo genitore e/o l'isotopo figlio. Il controllo di questa condizione rappresenta bene il lavoro di un geocronologo.**

- Spesso l'analisi geocronologica non porta ad un esito definito, perché c'è stata una perturbazione del sistema genitore-figlio, che si è aperto. Questo produce spettri di età di forma irregolare, analisi su cristallo singolo oppure in-situ discordanti.
- Come possiamo discriminare l'evento che ha aperto il sistema? Possiamo comunque calcolare un'età attendibile? In che maniera? Con quali criteri discriminanti?

## **E' bene ricordare che:**

- Il genitore K è un elemento alcalino, inserito nel reticolo cristallino di un minerale.
- Il figlio Ar è un gas nobile, chimicamente inerte. E' inoltre un costituente principale dell'atmosfera terrestre.
- L'Ar è un elemento in traccia, incompatibile, spesso presente in quantità minime in minerali e rocce, in genere con una composizione atmosferica. L'Ar si concentra nelle fasi fluide.
- In linea di massima, la solubilità dell'Ar nei fusi ha una forte dipendenza composizionale, mentre è meno influenzata dalla temperatura. I fusi ad elevato contenuto in silice hanno solubilità maggiori di quelli a basso contenuto in silice

# “Parentless” (eccesso) $^{40}\text{Ar}$

- La presenza di  $^{40}\text{Ar}$  in eccesso fu notata in alcuni campioni già agli albori del metodo K/Ar, impedendo di fatto la determinazione dell'età del campione.
- Il metodo  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ , con il riscaldamento a tappe e con le analisi puntuali, in molti casi permette di controllare l'eventuale presenza di  $^{40}\text{Ar}$  non derivante dal decadimento in situ di  $^{40}\text{K}$  e di correggere per composizioni isotopiche iniziali non atmosferiche.
- $^{40}\text{Ar}$  in eccesso è comune nelle rocce metamorfiche (rocce di pressione alta o altissima, aureole di contatto, rocce presenti lungo faglie in ambiente duttile e fragile) e nei sistemi idrotermali. E' meno comune nelle rocce vulcaniche, dove comunque la sua presenza è ben documentata.
- Da dove proviene il  $^{40}\text{Ar}$  in eccesso? In genere è legato ai fluidi che si formano nei processi ignei e metamorfici, in casi particolari (bordi vetrosi dei MORB, flogopiti portate in superficie in diatremi) l'argon può provenire dal mantello terrestre.

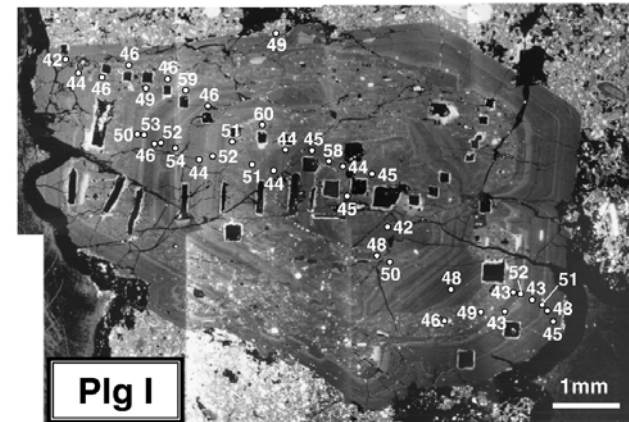
# “Parentless” (eccesso) $^{40}\text{Ar}$

- Fenocristalli derivanti da eruzioni attuali o storiche.
- Lave storiche di composizione dacitica del vulcano Unzen presentano una struttura zonata e rapporti isotopici  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  più elevati del rapporto atmosferico che ci si attende da un campione di età zero (Sumino et al., 2008).
- L'argon in eccesso si trova nelle inclusioni vetrose e fluide della zona più opaca, e secondo gli Autori ha in parte una origine mantellica ed in parte crostale.
- Fenomeni di questo tipo erano stati precedentemente osservati anche negli anortoclasti dell'Erebus e nei plagioclasti del St. Helens.

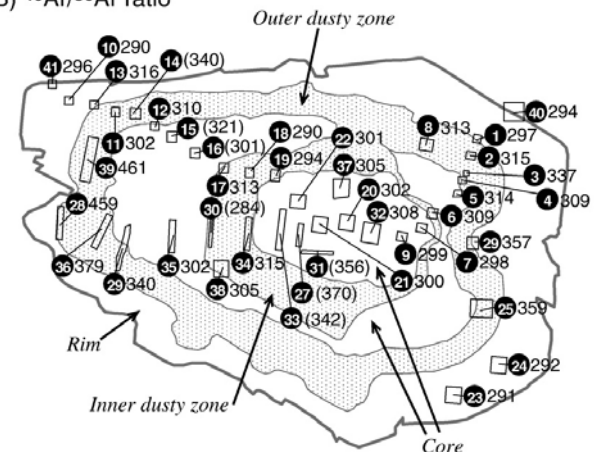
## Bibliografia

Sumino, Ikehata, Shimizu, Nagao, Nakata, J. *Volcanol. Geotherm. Res.*, 175, 187-207, 2008.

(A) Chemical composition

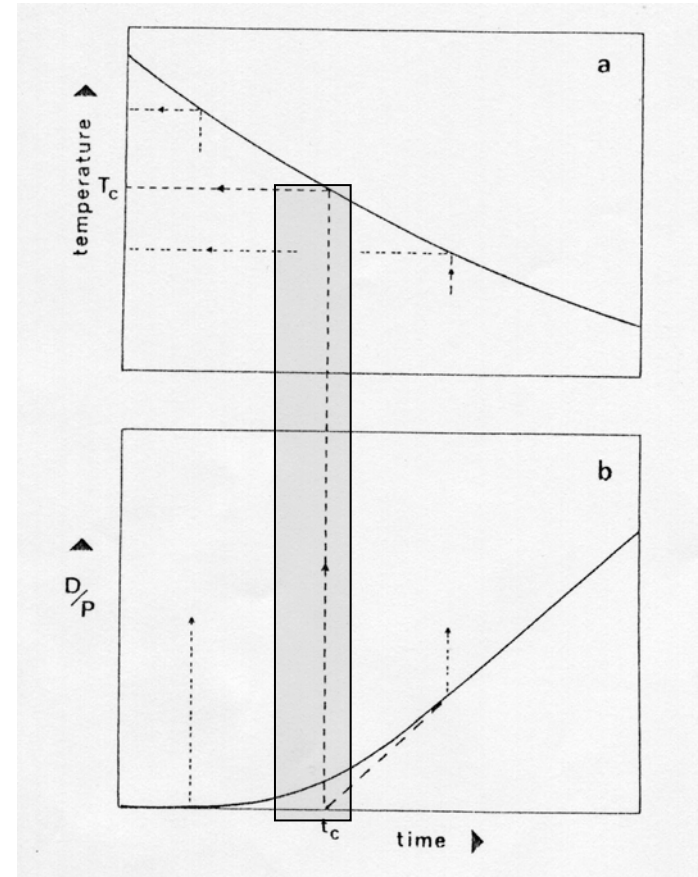


(B)  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratio



# Interpretazione dell'età

- Dodson (1973) definì l'età ottenuta con un sistema di decadimento radioattivo come “*a point in time at which a completely mobile daughter product became completely immobile*”.
- Nelle rocce vulcaniche la fine della “*mobilità*” è chiaramente legata alla venuta a giorno e consolidamento dei magmi.
- Quando invece si cerca di datare rocce intrusive, per non parlare delle rocce metamorfiche, la risposta è più complicata, perché l'inizio dell'accumulo dell'isotopo figlio è molto più sfumato.
- Dodson (1973) introdusse il concetto di “*temperatura di chiusura ( $T_c$ )*” di un minerale, definendola “*la temperatura del sistema al tempo dato dalla sua età apparente*”.



Bibliografia e figura

Dodson, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 40, 259–274, 1973.

# Interpretazione dell'età

- Negli anni passati numerosi Autori, basandosi su dati di terreno ed esperimenti in laboratorio, calcolarono le  $T_C$  di vari minerali, con diverse metodologie analitiche, ipotizzando che il processo principale, se non l'unico, responsabile delle differenze osservate fosse la diffusione allo stato solido.
- I valori di  $T_C$  dei minerali più comuni, biotite, muscovite, K-feldspato ed anfibolo sono ancora tenuti in considerazione, anche se gli esperimenti degli anni successivi hanno dimostrato una situazione molto più complessa, variabile con l'assetto geologico e con la tipologia di rocce interessate.
- Numerosi dati mostrano chiaramente che il processo di diffusione allo stato solido è geologicamente molto lento, e quando è l'unico effetto presente, i minerali rimangono chiusi a temperature anche molto superiori alla loro supposta  $T_C$ .
- Le interazioni con fasi fluide, le reazioni di ricristallizzazione, la presenza di percorsi "veloci" di diffusione, sono meccanismi comuni di controllo della chiusura di un sistema isotopico, e sono molto più veloci ed efficienti del processo di diffusione.



# Metodo $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ : campi di applicazione

- Ricostruzione temporale di attività magmatica
- Storia metamorfica (parziale)
- Paleomagnetismo
- Stratigrafia
- Campioni extra-terrestri (meteoriti, campioni lunari)
- Impatti meteoritici terrestri ed extra-terrestri
- Minerali detritici
- Studio dei bacini di alimentazione e deposizione
- K-fd di neoformazione
- Profili di alterazione di suoli