

Метод измерения изотопов аргона в непрерывном потоке гелия для K/Ar геохронологии

Александр Васильевич Игнатьев*, Татьяна Алексеевна Веливецкая, Сергей Юрьевич Будницкий

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, проспект 100-лет Владивостоку, д. 159,
E-mail: ignatiev@fegi.ru

Поступила в редакцию 17.11.2008 г.; после переработки — 30.03.2009 г.

Предложен новый метод определения изотопного состава аргона в непрерывном потоке гелия на изотопном масс-спектрометре для калий-аргоновой геохронологии. Выделение аргона из проб проводилось в камере, содержащей контейнер с несколькими анализируемыми образцами, последовательный нагрев которых осуществлялся с помощью непрерывного инфракрасного лазера. Выделенный в камере аргон сепарировали в потоке гелия через хроматографическую капиллярную колонку, криоконцентрировали в капилляре и затем через открытый делитель потока подавали в источник ионов масс-спектрометра. Определение количества изотопов ^{36}Ar , ^{38}Ar and ^{40}Ar проводили на изотопном масс-спектрометре в динамическом режиме работы с использованием трехколлекторного приемника ионов и трех электрометрических усилителей. Предварительные эксперименты на разработанной установке по определению количества изотопов аргона в непрерывном потоке гелия показали, что данный метод может использоваться для анализа малых количеств радиогенного аргона ($n \times 10^{-12}$) с погрешностью, удовлетворяющей решению многих геохронологических задач. По чувствительности и воспроизводимости он не уступает методу измерения аргона с изотопным разбавлением и проще общепризнанных методов определения радиогенного аргона.

Ключевые слова: K/Ar геохронология, изотопы аргона, стабильные изотопы, масс-спектрометр.

A new method for the measurement of argon isotope composition, using isotope mass spectrometers and a continuous flow of helium, for potassium — argon geochronology is described. Extraction of argon from samples in multiple-sample holder was carried out in a chamber by heating with a continuous infrared laser. Argon extracted in the chamber, separated in a helium flow on a chromatographic capillary column, was pre-concentrated in a capillary and then injected through an open split into the ion source of a mass spectrometer. Measurement of the ^{36}Ar , ^{38}Ar and ^{40}Ar isotopes was carried out on isotope mass spectrometers in dynamic mode, using a triple-collector ion detector and three electrometric amplifiers. Preliminary experiments on the developed device for the measurement of argon isotope in a continuous flow of helium have shown, that the given method can be used for the analysis of radiogenic argon in $n \times 10^{-12}$ grams quantities with accuracy satisfying solving many geochronological problems. In sensitivity and reproducibility, the suggested method does not concede to the isotope dilution method for measurement of argon and it is easier as compared with the conventional methods of measurement of radiogenic argon.

Keywords: K/Ar geochronology, isotopes of argon, stable isotopes, mass spectrometer.

Введение

Измерения низких концентраций радиогенного аргона при определении возраста пород K/Ar методом относится к числу наиболее сложных задач в изотопной геологии. Развитие этого метода проходило по пути снижения погрешности масс-спектрометрических измерений, уменьшения необходимого для анализа количества аргона, совершенствования методов выделения и очистки аргона. Современные методы измерения малых количеств радиогенного аргона состоят из комплекса блоков, которые удовлетворяют ряду жестких требований. Комплекс включает специализированные блоки высоковакуумной откачки и очистки аргона от любых посторон-

них газов, включая высокоточную систему дозировки моноизотопа ^{38}Ar . Особое внимание уделяется блоку высокотемпературного нагрева образца до 1700–2000 °С для полного выделения аргона с очень низким фоном. Такая система экстракции газа из образцов с высокотемпературным нагревателем, вакуумно-изолированным от зоны плавления образца, была разработана группой немецких исследователей [1]. Система позволяет достичь уровня суммарного рабочего фона вплоть до тысячных долей нанограмма по изотопу ^{40}Ar [2]. Измерения изотопного состава аргона проводят на масс-спектрометрах с высокой чувствительностью в статическом режиме (без откачки на высокий вакуум камеры анализатора,

источника ионов и системы напуска аргона). Статический режим масс-спектрометрических измерений позволяет в десятки раз уменьшить количество измеряемого газа по сравнению с динамическим режимом [3], однако обеспечение статического режима измерения аргона далеко не тривиальная задача. В последнее время все большее распространение получают лазерные системы выделения аргона [4]. В этих системах значительно проще добиться низкого ($n \times 10^{-14}$ нг по ^{40}Ar) темнового опыта (в дальнейшем **бланк**) и достичь температуры нагрева исследуемой пробы до полного выделения аргона за несколько десятков секунд [5].

Оценивая в целом современную технику К/Аг геохронологии, следует отметить, что методы выделения изотопов аргона, их очистка от посторонних газов и процесс масс-спектрометрического определения малых количеств ($n \times 10^{-12}$ нг) радиогенного аргона обеспечивают необходимую погрешность для решения ряда практических вопросов [2]. Однако выделение, очистка и определение малых количеств аргона являются чрезвычайно сложной задачей и относятся к крайне трудоемким и дорогостоящим методам.

Масс-спектрометры, используемые для определения соотношений распространенностей стабильных изотопов полиизотопных элементов (водород, азот, кислород, углерод и др.) и изотопов аргона во многом сходны между собой, поэтому были предприняты попытки проведения таких измерений для случая ультрамалых количеств газов (десятки наногр) в статическом режиме работы масс-спектрометра [6]. Достигнутая воспроизводимость измерения уступала классическим методам (изотопная масс-спектрометрия с двойной системой напуска) в десятки раз [6, 7]. В то же время масс-спектрометрия для определения отношений распространенностей стабильных изотопов углерода в отличие от К/Аг метода подверглась радикальным усовершенствованиям. Так, в работе [8] предложено новое устройство, которое позволяет осуществлять прямой ввод анализируемого газа в масс-спектрометр в непрерывном потоке гелия после газового хроматографа (continue flow-gas chromatograph-isotope ratio mass spectrometer, **CF-GC-IRMS**) для определения отношений стабильных изотопов углерода. В течение более десяти лет после ряда усовершенствований принципов измерения отношений изотопов в постоянном потоке гелия метод CF-GC-IRMS вошел в практику каждой лаборатории, имеющей дело с прецизионными измерениями стабильных изотопов кислорода, углерода, азота [9, 10] и в последнее время водорода и серы [11, 12].

Благодаря простоте подготовки проб по сравнению с утомительными и трудоемкими методами, которые преобладали до появления метода CF-GC-IRMS, новая технология во многих случаях превзошла классические методы определения соотношений изотопов. Главная причина быстрого успеха была в том, что этот метод по воспроизводимости не уступает классическим методикам измерения отноше-

ний изотопов, а по чувствительности на три порядка выше и в несколько раз быстрее [13].

В классической системе измерение отношений распространенностей изотопов производится в чистых газах. В методе CF-GC-IRMS исследуемый газ напускается в источник масс-спектрометра из хроматографической колонки в потоке гелия в виде короткого импульса обычно в течение 10–30 с. Использование капиллярных колонок значительно упрощает процедуру очистки исследуемого газа по сравнению с криогенным разделением газов в классических методах. Для ввода исследуемого газа из капиллярной колонки в источник ионов масс-спектрометра применяется устройство открытого ввода с делителем потока [14]. Это устройство было разработано специально для кварцевых капиллярных колонок диаметром, не превышающим 0.5 мм.

Важным условием для получения достоверных измерений стабильных изотопов является стандартизация процесса измерения, основанная на принципе идентичности условий измерения образца и стандарта (IT Principle) [15]. В методе CF-GC-IRMS гелий используется как несущий газ образца и стандарта, последний вводится в поток гелия с помощью специального устройства [16]. В К/Аг геохронологии в качестве стандарта обычно используется дозируемое количество моноизотопа ^{38}Ar (метод изотопного разбавления) [17].

Для определения $\delta^{13}\text{C}$, как характеристики изотопного состава углерода в CO_2 относительно международного стандарта (PDB) методом CF-GC-IRMS с погрешностью 0.05 ‰, было достаточно менее одного наногр газа [18]. Обычно в К/Аг геохронологии требуемая погрешность измерения отношений распространенностей изотопов существенно ниже указанной величины и приемлемо определение количества радиогенного аргона с ошибкой около 1 %. По статистике Пуассона при обеспечении такой погрешности анализа достаточно зарегистрировать 10 000 ионов ($1\sigma = 1/N^{0.5}$, где N — число ионов, измеренных на ионном приемнике). Принимая во внимание чувствительность современных изотопных масс-спектрометров, которая достигает менее 1000 атомов на ион (т.е. только один ион из 1000 атомов достигает цилиндра Фарадея), для измерения сигнала с погрешностью не хуже 1 %, в источник должно поступить 107 атомов исследуемого изотопа. Значит, на современном изотопном масс-спектрометре в непрерывном потоке гелия можно определить, например ^{36}Ar в количестве $36 \times 10^7 / 6.24 \times 10^{23} = \sim 5 \times 10^{-16}$ г с погрешностью около 1 %. В К/Аг геохронологии в первую очередь интересует измерение количества радиогенного аргона, а определение количества ^{36}Ar необходимо для введения поправки на содержание воздушного ^{40}Ar . Распространенность воздушного ^{36}Ar в 295.5 раз меньше, чем ^{40}Ar . В этом случае для определения количества радиогенного ^{40}Ar методом CF-GC-IRMS с погрешностью 1 % потребуется навеска пробы, содержащая всего 1.5×10^{-13} г радиогенного ^{40}Ar . В реальных условиях другие источники ошибок, такие как шум усилителя, нестабильность

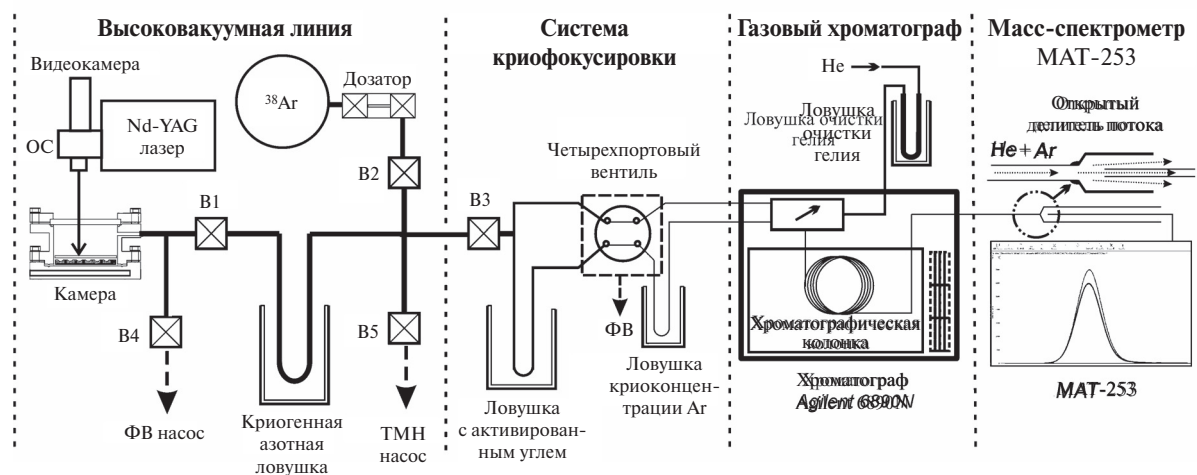


Рис. 1. Принципиальная схема установки выделения и измерения изотопного состава аргона в непрерывном потоке гелия на масс-спектрометре MAT-253: ОС — система отклонения и фокусировки лазерного пучка; B1–B5 — высоковакуумные сильфонные вентили. ФВ — форвакуумный насос; ТМН — турбомолекулярный насос.

ионного тока, вклад от изобарных масс примесных веществ, соотношение воздушного и радиогенного аргона и т.п. будут оказывать влияние на пределы погрешности расчета количества радиогенного аргона. Учитывая проведенный выше оценочный анализ, применение метода CF-GC-IRMS для измерения изотопов аргона является весьма перспективной и заманчивой задачей.

Целью работы было создание комплекса для определения изотопного состава аргона в потоке гелия на масс-спектрометре MAT-253, отработка методики выделения малых количеств аргона и определение соответствующих аналитических параметров предложенной установки, используемой в К/Аг геохронологии.

Экспериментальная часть

Установка для анализа аргона состояла из нескольких последовательно соединенных систем: высоковакуумная линия; система криофокусировки; газовый хроматограф; масс-спектрометр MAT-253 (рис. 1).

Высоковакуумная линия собрана из сильфонных вентилей (B1–B5), соединенных трубками из нержавеющей стали с наружным диаметром 6 мм. U-образная криогенная азотная ловушка изготовлена из нержавеющей трубки. Вся система откачивается до 10^{-8} торр турбомолекулярным насосом. Для выделения аргона использовали Nd-YAG инфракрасный лазер, работающий в непрерывном многомодовом режиме на длине волны 1.06 мкм, максимальная мощность 100 Вт. Отклонение и фокусировка лазерного пучка осуществлялась с помощью системы ОС (система отклонения и фокусировки лазерного пучка). В системе отклонения и фокусировки лазерного пучка использовали объектив с фокусным расстоянием 10 см и окуляр, позволяющий наблюдать на дисплее объект с семикратным увеличением и полем обзора диаметром до 10 мм. Камеру для выделения аргона помещали выше точки фокусировки лазерного пучка на расстоянии, которое позволяло получить диаметр пучка лазера на пробе около 1 мм.

В системе напуска моноизотопа ^{38}Ar использовали баллон объемом 1000 см³. Внутренняя поверхность баллона покрыта эмалью, что гарантирует долговременное использование моноизотопа ^{38}Ar практически без изменения изотопного состава. Перед установкой баллон был прогрет и обезгажен при откачке на высокий вакуум, после чего в него был напущен трассер — моноизотоп ^{38}Ar в количестве ~2000 нг. Между баллоном и вакуумной системой находится дозатор с дозирующим объемом около 0.2 см³.

В нашей системе аргон из образцов выделяли в высоковакуумной камере с держателем для нескольких анализируемых образцов. Камера изготовлена из нержавеющей стали (рис. 2) и состоит из цилиндрического корпуса (1), верхнего фланца (2) для вакуумного уплотнения кварцевого окна и нижнего фланца (3). Держатель образцов (4) устанавливается на нижней фланец. В нижнем фланце установлен нагреватель, позволяющий прогревать камеру до 250 °С (9). При включенном нагревателе на камеру надевается теплоизоляционный кожух для равномерного прогрева всего объема камеры. Для вакуум-

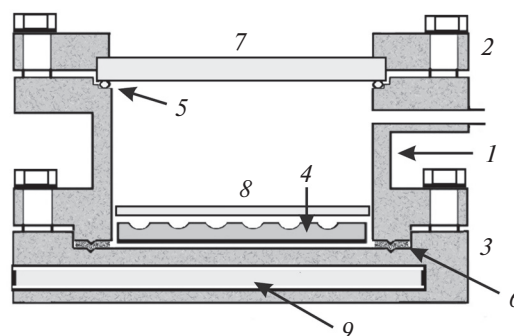


Рис. 2. Принципиальная схема высоковакуумной камеры с держателем образцов: 1 — корпус камеры; 2, 3 — нижний и верхний фланцы соответственно; 4 — держатель образцов; 5, 6 — вакуумные уплотнительные кольца золотое и медное соответственно; 7, 8 — кварцевые стекла; 9 — нагреватель камеры.

ного уплотнения окна камеры используется золотое кольцо (5), а для уплотнения нижнего фланца — медная прокладка (6). Внутренний диаметр камеры 32 мм, высота 40 мм. Входное окно изготовлено из кварцевого стекла толщиной 5 мм (7) прозрачного для длины волны излучения Nd-YAG лазера.

Держатель небольших образцов (массой не более 5 мг) изготовлен из никеля диаметром 30 мм и толщиной 5 мм. В держателе просверлены 30 лунок глубиной 2.5 мм и диаметром 3 мм. Для образцов бóльшей массы, но не более 20 мг, используются отдельные кварцевые бюксы с наружным диаметром 10 мм и высотой 5 мм. В камеру одновременно может быть помещено 9–10 бюксов и, следовательно, суммарная масса одного образца может достигать 200 мг. Для предотвращения выброса зерен из лунок при нагревании проб образца многозарядный держатель и бюксы накрываются экраном из кварцевого стекла толщиной 2 мм (8).

Система криофокусировки (интерфейс для сопряжения линии высокого вакуума с линией непрерывного потока гелия) включает сильфонный вентиль В3, четырехпортовый вентиль, ловушку с активированным углем и ловушку криоконцентрации аргона. Ловушка с активированным углем выполнена из нержавеющей стальной трубки с наружным диаметром 1.6 мм. Часть трубки, охлаждаемая жидким азотом, заполнена активированным углем. Вентиль В3 отсекает вымороженный аргон в ловушке от высоковакуумной части установки. Ловушка с активированным углем заполняется гелием при переключении четырех портового вентиля. Для получения такого количества аргона, которое определяло бы наибольшую амплитуду его ионного тока в масс-спектрометре, аргон из криогенной азотной ловушки переносится в поток гелия и конденсируется в ловушке криоконцентрации аргона. Эта ловушка изготовлена из отрезка хроматографической капиллярной колонки HP-MOLSIV 5A OD 0.32 и непосредственно подсоединена к капиллярной хроматографической колонке.

Газовый хроматограф. После размораживания ловушки с молекулярным ситом смесь газов напускается в капиллярную колонку газового хроматографа Agilent 6890N. На хроматографической колонке происходит отделение примесных газов и чистый аргон в потоке гелия через открытый делитель потока подается в ионный источник масс-спектрометра. Используется хроматографическая капиллярная колонка HP-MOLSIV 5A OD 0.32 длиной 25 м. Рабочая температура термостата составляла 25 °С, а скорость потока гелия через капиллярную хроматографическую колонку 2 см³ мин⁻¹. Потоки гелия через капиллярную колонку и систему криофокусировки задаются и контролируются газовым хроматографом Agilent 6890N. Гелий (чистотой 99.9999%) напускается в хроматограф через криогенную ловушку с активированным углем для дополнительной очистки и в частности для вымораживания малых примесей аргона в гелии. Следует отметить, что при расходе гелия 2–4 см³ мин⁻¹ одного баллона емкостью 40 л хватит для использования в течение более года.

Масс-спектрометр MAT-253 работал в динамическом режиме, измерение изотопного состава аргона проводили одновременно на трех коллекторах, нагруженных на усилители с входными сопротивлениями 1×10^{12} , 3×10^{11} и 1×10^{11} Ом для ³⁶Ar, ³⁸Ar и ⁴⁰Ar соответственно.

Для ввода исследуемого газа в источник ионов масс-спектрометра применяли устройство открытого ввода с делителем потока (метод CF-GC-IRMS) [14]. Исследуемый газ напускали в источник масс-спектрометра в потоке гелия. Масс-спектрометр оборудован дополнительным модулем дифференциальной откачки, гарантирующим оптимальные условия вакуума даже при больших напусках гелия в ионный источник, позволяющий измерять отношения изотопов в потоке гелия до 0.5 см³ мин⁻¹. Такой поток достигается при использовании всасывающего капилляра из плавленого кварца длиной 1.5 м с внутренним диаметром 0.1 мм. При этом вакуум в хроматографической колонке не создается и ее разрешающая способность остается неизменной. При прохождении гелия через устройство открытого ввода происходит деление потока и только часть его попадает в источник ионов. В данной конфигурации открытого делителя потока эффективность утилизации аргона достигает 25 %. Уменьшение скорости потока гелия через хроматографическую колонку позволяет повысить эффективность подачи аргона в источник масс-спектрометра. Но для удовлетворительной работы используемой нами капиллярной хроматографической колонки скорость потока аргона должна быть не менее 2–4 см³ мин⁻¹. В то же время избыток потока гелия необходим и для полного экранирования всасывающего капилляра в открытом делителе потока от попадания в источник ионов атмосферного воздуха. Поэтому в установке использовали минимальный поток гелия через колонку 2 см³ мин⁻¹.

Определение величины площади пиков ионных токов трех изотопов аргона в координатах время выхода пиков ионов/их интенсивность проводили с помощью программы ISODAT-NT. Величины площади пиков ионных токов ³⁶Ar, ³⁸Ar и ⁴⁰Ar с учетом входных сопротивлений усилителей соответствовали количественному составу изотопов аргона, напускаемого в источник ионов из системы выделения. Зная абсолютное количество дозируемого калибровочного моноизотопа ³⁸Ar, рассчитывали количество радиогенного аргона по общепринятой методике [19].

Принцип работы установки анализа изотопов аргона. Непосредственно перед заправкой проб держатели сушили на атмосфере при 120 °С. Пробы последовательно заправляли в лунки никелевого держателя или в бюксы и помещали в камеру. Всю высоковакуумную систему откачивали на высокий вакуум 10⁻⁸ торр и прогревали при 200–250 °С. После остывания камеры и высоковакуумной системы до комнатной температуры проверяли бланк всей системы. Перед началом плавления очередной пробы в высоковакуумную систему напускали моноизотоп. После напуска трассера на криогенную ловушку и ловушку-1 с активированным углем надевали сосуд Дюара с

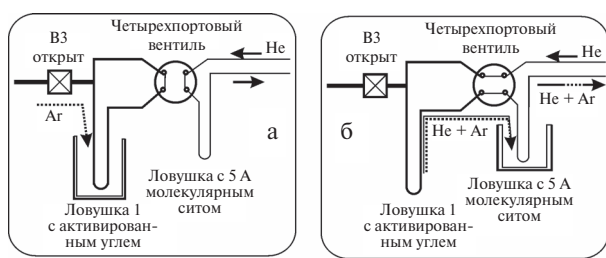
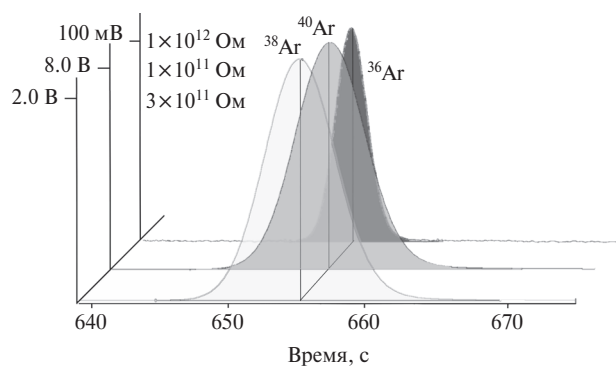


Рис. 3. Схема потоков гелия и аргона: а — при концентрации аргона из системы выделения; б — при криоконцентрации аргона перед напуском в хроматограф.

жидким азотом (рис. 3). Лазер наводили на исследуемую пробу и включали. Постепенно мощность пучка лазера поднимали до максимума. Обычно для полного плавления пробы в никелевом держателе достаточно менее одной минуты. В кварцевом бюксе время полного плавления всей пробы может достигать 5 мин ввиду большой навески пробы. При плавлении пробы выделенные газы проходят через криогенную ловушку, где в основном конденсируются вода и диоксид углерода. Несконденсированные газы вместе с аргоном через открытый вентиль ВЗ вымораживали в ловушке-1 с активированным углем (рис. 3а). Полное вымораживание выделенного аргона длится в течение 5–6 мин, после чего на ловушку с молекулярным ситом надевали сосуд Дюара с жидким азотом, вентиль ВЗ закрывали и переключали четырехпортовый вентиль (рис. 3б). Ловушку с молекулярным ситом заполняли гелием в течение 1 мин и с ловушки-1 снимали сосуд Дюара. Ловушку размораживали и высвобожденный аргон в потоке гелия конденсировали в капиллярной ловушке с молекулярным ситом в течение 1 мин. Затем переключали четырехпортовый вентиль и снимали сосуд Дюара; высвобожденные газы в потоке гелия напускали в хроматографическую капиллярную колонку. Здесь происходило разделение по времени выхода исходной многокомпонентной смеси на ряд бинарных смесей, состоящих из газа-носителя и одного из компонентов. Аргон, отделенный от других газов, в потоке гелия из хроматографической колонки через открытый делитель потока напускался в источник ионов масс-спектрометра. Измерение ионных токов на масс-спектрометре производилось в трехлучевом режиме с помощью электрометрических усилителей, нагруженных на усилители с входными сопротивлениями 1×10^{12} , 1×10^{11} и 3×10^{11} Ом для ^{36}Ar , ^{40}Ar и трассера ^{38}Ar соответственно. Сигнал после электрометрических усилителей оцифровывался и регистрировался в виде величин площади пиков ионных токов для ^{36}Ar , ^{40}Ar и трассера ^{38}Ar (рис. 4) под управлением программы Isodat Acquisition, входящей в состав программного обеспечения ISODAT NT для масс-спектрометра MAT-253.

Калибровка масс-спектрометра для учета отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ производилась путем измерения аргона с атмосферным изотопным составом. Измеренное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ равно 297.3 (с учетом входных сопротивлений). Отличие полученного отношения от стандартного отношения, равного 295.5,



№	Width s	Ampl 36 mV	Ampl 38 mV	Ampl 40 mV	BGD 36 mV	BGD 38 mV	BGD 40 mV	Area 36 mVs	Area 38 mVs	Area 40 mVs
2	25.8	129	2081	8131	1.1	0	1.5	249	323367	395946

Рис. 4. Пример записи результатов измерения межлабораторного стандарта биотит. Масса пробы 0.27 мг, по оси ординат указаны интенсивность и соответствующие входные сопротивления электрометрических усилителей (для наглядности пики ^{36}Ar , ^{40}Ar и трассера ^{38}Ar пространственно разнесены). Величины площади пиков ионных токов изотопов аргона приведены при расчете на сопротивление 1×10^{12} Ом. Width s — ширина пика в секундах, BGD — фоновые значения в мВ, Ampl mV — амплитуда в мВ и Area mVs — величина площади в мВ с; 36, 38, 40 означают ^{36}Ar , ^{38}Ar и ^{40}Ar соответственно.

вызвано незначительной разницей входных сопротивлений электрометрических усилителей для ^{40}Ar и ^{36}Ar и дискриминацией масс.

После юстировки источника ионов на масс-спектрометре MAT-253 была достигнута абсолютная чувствительность один ион на 790 атомов ^{40}Ar при эмиссии 1.5 мА. Изотопический порог чувствительности масс-спектрометра не более 2×10^{-6} . Снижение фона традиционно достигается прогревом всего комплекса. Для масс-спектрометра MAT-253 было достаточно одноразового прогрева источника ионов при 200–250 °С в течение двух суток. В дальнейшем при напуске гелия марки He-6.0 (чистоты 99.9999%) с дополнительной очисткой на ловушке с активированным углем при температуре жидкого азота фон был снижен до 1.5×10^{-15} А для ^{36}Ar , практически до нуля для ^{38}Ar и до 15×10^{-15} А для изотопа ^{40}Ar . Достигнутый фон прибора стабильно держится уже более одного года.

Результаты и обсуждение

Разработанный измерительный комплекс изотопов аргона позволил существенно упростить схему подготовки проб для изотопного анализа с сохранением высокой чувствительности и специфичности. Это достигалось в результате проведения следующих операций. Необходимым условием для измерения малых количеств изотопов аргона являются минимальный бланк по воздушному аргону. Для достижения бланка с низким содержанием воздушного аргона высоковакуумная система вместе с многозарядной камерой прогреваются после каждой смены образцов в течение 10–12 ч при температуре 200–250 °С. Результаты серий измерений бланка за 10 мин приведены в табл. 1. Здесь и в дальнейшем все результаты приведены в виде площади пика для ^{36}Ar в мВ с и для ^{38}Ar , ^{40}Ar в В с при пересчете на входное сопротивление 10^{12} Ом.

Таблица 1. Результаты измерений бланка лазерной экстракции аргона в непрерывном потоке гелия на масс-спектрометре МАТ-253.

Дата измерения	³⁶ Ar, мВ с	³⁶ Ar, г	⁴⁰ Ar, В с	⁴⁰ Ar, г
06.07.2007	29		8.85	
07.08.2007	29		8.58	
08.10.2007	32		9.59	
01.23.2008	34		10.5	
02.14.2008	21	~2×10 ⁻¹⁵	6.38	~6×10 ⁻¹²
03.05.2008	22		6.42	
04.09.2008	23		6.90	
05.17.2008	22		7.19	
06.03.2008	23		6.99	
07.22.2008	22		6.38	

Полученные нами значения бланка практически совпадают с результатами «горячего» холостого опыта 10×10⁻³–3×10⁻³ нг на измерительном комплексе масс-спектрометр + установка экстракции аргона с вакуумноизолированным нагревателем [21], но уступают лучшим бланкам для лазерных систем выделения аргона.

Определенную долю аргона в бланк нашей системы вносит остаточное содержание аргона в гелии. Для измерения этой доли закрывался вентиль В3 и переключался четырехпортовый вентиль для подачи гелия через всю систему криофокусировки (рис. 3б). На ловушку с молекулярным ситом надевали сосуд Дюара с жидким азотом и аргон в потоке гелия конденсировался в капиллярной ловушке с молекуляр-

ным ситом в течение 10 минут. Вымороженное количество аргона не превышало 0.6 В с или ~5×10⁻¹³ г ⁴⁰Ar, что в 10 раз меньше по сравнению количеством аргона в бланке всей системы.

Для корректной оценки количества радиогенного аргона проведена серия измерений отношений изотопов аргона в трассере на масс-спектрометре с помощью двойной системы напуска изотопов и рассчитаны следующие соотношения распространенностей изотопов: ³⁸Ar/³⁶Ar 1656±3, ³⁸Ar/⁴⁰Ar 1451±4.

После получения всей необходимой информации о фоновых условиях, значениях величин бланка и отношений изотопов аргона в трассере была проведена серия калибровочных измерений количества дозировки ³⁸Ar. Для калибровки были использованы межлабораторные стандарты с известным содержанием в них радиогенного аргона: Биотит-Черная салма (⁴⁰Ar_{рад} — 1689 нг г⁻¹), Мусковит-Черная салма (⁴⁰Ar_{рад} — 1861 нг г⁻¹) [22], Hornblend-ММhb-1 (⁴⁰Ar_{рад} — 65.04 нг г⁻¹) [23] (табл. 3). Масса стандартов варьировалась от 9 до 0.2 мг, что соответствовало количеству выделенного радиогенного аргона от 7.8 до 0.13 нг. Пробы взвешивались на весах МС-5 с ошибкой ±0.1 мкг. Количество радиогенного аргона (в В с) рассчитывалось по формуле:

$$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}} = ^{40}\text{Ar}_{\text{изм}} - ^{38}\text{Ar}_{\text{изм}} / 1451 - (^{36}\text{Ar}_{\text{изм}} - ^{38}\text{Ar}_{\text{изм}} / 1656) 297 \quad (1)$$

и окончательно количество ³⁸Ar в нанограммах:

$$^{38}\text{Ar}_{\text{нг}} = P_{\text{ст}} ^{40}\text{Ar}_{\text{ст}} ^{38}\text{Ar}_{\text{изм}} / ^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}, \quad (2)$$

Таблица 2. Результаты калибровки количества моноизотопа ³⁸Ar содержащегося в одной дозе трассера.

Стандарт	Масса пробы, мг	³⁶ Ar _{изм} , мВ с	³⁸ Ar _{изм} , В с	⁴⁰ Ar _{изм} , В с	⁴⁰ Ar _{рад} , В с	⁴⁰ Ar _{возд} , %	Трассер ³⁸ Ar, нг
Биотит	0.1735	225	319	244	234	4	0.399
Черная салма	0.2107	223	322	294	286	3	0.401
⁴⁰ Ar _{рад} 1689 нг г ⁻¹	0.3898	243	327	523	509	3	0.423
	0.5143	214	323	682	676	1	0.415
	0.8032	248	323	1093	1077	1	0.407
	1.0719	369	324	1445	1394	4	0.421
	2.0722	306	323	2739	2706	1	0.418
	3.9687	1533	328	5713	5317	7	0.414
Среднее							0.412±0.009
Мусковит–	0.5053	242	322	744	730	2	0.415
Черная салма	0.6028	250	324	931	915	2	0.397
⁴⁰ Ar _{рад} 1861 нг г ⁻¹	0.7428	247	325	1121	1106	1	0.406
	1.0005	465	325	1553	1473	5	0.411
	4.1466	702	327	6287	6137	2	0.411
	Среднее						
Hornblende-	2.0248	392	326	163	105	36	0.409
ММhb-1	2.0642	221	321	114	106	7	0.407
⁴⁰ Ar _{рад} 65.04 нг г ⁻¹	3.6038	225	326	197	189	4	0.405
	4.0364	282	324	231	205	11	0.414
	4.0453	435	325	277	206	26	0.415
	5.4131	229	325	290	280	3	0.408
	9.0909	235	325	477	465	3	0.413
Среднее							0.410±0.004

Таблица 3. Результаты K/Ar датирования по данным измерения аргона методом CF-GC-IRMS и результаты датировок, полученные в других лабораториях по общепринятой методике.

№	Проба	Порода, минерал	Метод CF-GC-IRMS			Другие лаборатории млн. лет
			$^{40}\text{Ar}_{\text{возд}}$, %	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, нг	млн. лет	
1	Ф-899/6	Биотит	15	0.213	80±3	82±2
2	П-517/9	Обсидиан	5.6	0.126	29±2	24±5
3	П-571	Базальт	56.1	0.006	13±2	14±5
4	Ю-02-17	Базальт	24.3	0.099	37±2	38±2
5	Ю-02-19	Базальт	9.5	0.120	43±2	41±2
6	Ю-02-21	Базальт	13.6	0.065	30±1	31±2
7	ГВ-412	Мусковит	9.2	0.086	67±3	67±2
8	ГВ-18	Биотит	21	0.154	104±3	102±2
9	А-185	Биотит	23	0.053	67±2	65±2

где $P_{\text{ст}}$ — масса пробы стандарта и $^{40}\text{Ar}_{\text{ст}}$ — количество радиогенного аргона в стандарте. Результаты измерения количества трассера приведены в табл. 3 с учетом поправки на его постепенное уменьшение при дозировках.

Результаты калибровки трассера (табл. 3) по MMhb-1, Биотит-Черная Салма и Мусковит-Черная Салма равны $4.10 \times 10^{-10} \pm 4 \times 10^{-12}$, $4.12 \times 10^{-10} \pm 9 \times 10^{-12}$ и $4.08 \times 10^{-10} \pm 7 \times 10^{-12}$ нг соответственно. Полученные данные фактически являются оценкой погрешности измерения количества аргона в предлагаемом методе. Погрешность определения количества аргона является функцией нескольких экспериментально определяемых величин. Погрешность определения $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в формуле (1) равна сумме ошибок измерений $^{40}\text{Ar}_{\text{изм}}$, $^{38}\text{Ar}_{\text{изм}}$ и $^{36}\text{Ar}_{\text{изм}}$. Ошибка измеряемых величин складывается из ошибок возникающих при измерении ионного тока на масс-спектрометре и ошибок от системы выделения аргона. Погрешность измерения площади пика ионного тока $^{36}\text{Ar}_{\text{изм}}$ в основном зависит от соотношения сигнала к шуму. В современных масс-спектрометрах, например, сигнал 100 мВ с при ширине пика 5 с измеряется с погрешностью не хуже 0.2 мВ с на электрометре с входным сопротивлением $R = 10^{12}$ Ом [18]. Величины площади пиков $^{36}\text{Ar}_{\text{изм}}$, представленные в табл. 3, варьируют в пределах 220–2384 мВ с, т.е. измерены с ошибкой меньше ± 0.1 мВ с. Площади пиков $^{40}\text{Ar}_{\text{изм}}$, $^{38}\text{Ar}_{\text{изм}}$ в сотни раз больше по сравнению с $^{36}\text{Ar}_{\text{изм}}$ и соответственно погрешность их измерений будет в десятки раз меньше [18]. Ошибки определения соотношений изотопов $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ в трассере и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ воздушного в расчетах носят характер систематических ошибок. Следовательно, суммарная ошибка определения количества радиогенного аргона определяется погрешностью измерения $^{36}\text{Ar}_{\text{изм}}$, так как сумма остальных ошибок в десятки раз меньше. Максимальная ошибка $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ будет равна $\sim 0.1 \times 297$ мВ с или $\sim 4 \times 10^{-14}$ нг. Ошибка 4×10^{-14} нг является внутренней ошибкой масс-спектрометра при измерении $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$.

Погрешности системы выделения аргона в основном состоят из ошибки полноты выделения радиогенного аргона, ошибки дозировки трассера и в нашем случае от стабильности потока гелия. Полное выделение радиогенного аргона не вызывает сомнений, так как при повторном нагреве проб выделение радиогенного аргона не отмечалось. Нестабильность

потока гелия сказывается одновременно на регистрации как ^{38}Ar так и ^{40}Ar (IT Principle). Ошибка измерения ^{38}Ar при величине площади пика 324 В с, как уже отмечалось выше, будет пренебрежимо мала. Конструкция нашего дозатора аналогична конструкции описанной в статье [20]. По данным авторов максимальная ошибка объема дозировки газа равна ± 0.03 %, в таком случае ошибка погрешности дозировки трассера при расчете количества радиогенного аргона не должна превышать $\pm 1.3 \times 10^{-13}$ нг. На погрешность расчета радиогенного аргона оказывает влияние и количество примеси воздушного аргона. В измеренных стандартах вклад воздушного аргона варьировал от 36 до 1% (табл. 3). При таком количестве воздушного аргона ошибка расчета радиогенного аргона практически не сказывается на конечном результате [21, 24]. В итоге суммарная погрешность определения количества $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в нашей системе не должна превышать $\sim 2 \times 10^{-13}$ нг.

Из формулы (2) для расчета количества ^{38}Ar трассера в нанограммах видно, что ошибка складывается из погрешности определения количества $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, которая равна 2×10^{-13} нг, погрешности определений $^{38}\text{Ar}_{\text{изм}}$ и погрешности взвешивания пробы. Для пробы с минимальной массой стандарта (0.1735 мг) ошибка взвешивания равна 0.06%, что соответствует погрешности определения количества аргона в этой пробе $\sim 1.8 \times 10^{-13}$ нг. Для остальных проб ошибка взвешивания в несколько раз меньше, соответственно максимальная погрешность расчета количества ^{38}Ar трассера в нанограммах с учетом ошибок $^{38}\text{Ar}_{\text{изм}}$ и $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ будет равна $\sim 4 \times 10^{-13}$ нг.

Полученная нами воспроизводимость калибровки трассера (табл. 3) в среднем равна $\pm 7 \times 10^{-12}$ нг, что на порядок больше погрешности измерения количества одной дозы трассера $^{38}\text{Ar} \sim 4 \times 10^{-13}$ нг. Вероятно, это связано с неоднородностью стандартов Биотит-Черная Салма, Мусковит-Черная Салма и для MMhb-1 при массе проб меньше 10 мг.

В литературе неоднократно упоминается о неоднородности содержания радиогенного аргона в стандарте MMhb-1 [25–27]. За счет неоднородности пробы стандарта MMhb-1 весом меньше 10 мг погрешность измерения возрастает до ± 1 % [28]. Данные по вариациям количества радиогенного аргона в зависимости от массы проб для стандартов Биотит-Черная Салма и Мусковит-Черная Салма отсут-

ствуют и в то же время, по результатам калибровки этих стандартов в разных лабораториях расхождение расчета возраста достигает $\pm 5\%$ [22].

Погрешности результатов определений радиогенного аргона в геологических образцах зависят от особенностей проб и эмпирическая ошибка расчета возраста может существенно отличаться от получаемой при анализе стандартов. Результаты определенных возраста ряда образцов, полученные в других лабораториях, были сравнены с результатами измерений этих же образцов, проведенных методом CF-GC-IRMS на нашей системе (табл. 4). При расчете возраста были использованы значения констант принятые в мире и рекомендованные Подкомиссией по геохронологии IUGS [29]. Содержания калия в изученных образцах взяты из результатов измерений в других лабораториях, где проводились анализы аргона. В наших опытах масса проб варьировалась от 31.3 до 2 мг, количество выделенного радиогенного аргона варьировало от 0.2 до 0.006 нг. Все пробы были проанализированы не менее трех раз. Для всех проб рассчитанный возраст по результатам измерений аргона методом CF-GC-IRMS совпадает с результатами, полученными в других лабораториях в пределах ошибок измерений.

Эксперименты по выделению аргона из стандартов и из реальных образцов при измерении Ar в потоке гелия на масс-спектрометре MAT-253 показали, что метод CF-GC-IRMS может использоваться для анализа радиогенного аргона в количестве 6×10^{-12} г (например проба П-571 массой 15.606 мг) с погрешностью, подходящей для решения многих геохронологических задач. Измерение такого количества радиогенного аргона не предел возможностей метода, как это следует из расчета, приведенного в обосновании метода CF-GC-IRMS. В нашей установке используется делитель потока с эффективностью утилизации аргона около 25%. Для более эффективного использования интерфейса желательнее большую часть потока направить в источник масс-спектрометра. Однако максимальный поток гелия со скоростью $\sim 0.5 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ в масс-спектрометр ограничен потенциалом пробоя в источнике ионов. С другой стороны, эффективность использования интерфейса можно увеличить, снижая поток гелия через колонку газового хроматографа до $\sim 0.5 \text{ мл мин}^{-1}$, что позволило бы достичь 100%-ную эффективность использования количества выделенного из образца аргона. Для оптимальных условий работы хроматографической колонки при потоке гелия 0.5 мл мин^{-1} требуется колонка с внутренним диаметром 0.2–0.18 мм. К сожалению, в настоящее время коммерческие капиллярные колонки MOLSIV 5A диаметром меньше 0.32 мм не выпускаются, а другие типы колонок малоэффективны при разделении аргона, кислорода и азота. Другой возможный способ уменьшения количества аргона можно реализовать заменой чашки Фарадея для ^{36}Ar на электронный умножитель. Использование электронного умножителя, вероятно, позволит снизить количество измеряемого аргона методом CF-GC-IRMS более чем на порядок.

Заключение

Эксперименты по измерению в потоке гелия на масс-спектрометре MAT-253 изотопов аргона, выделенных из стандартов и из реальных образцов, показали, что метод CF-GC-IRMS может использоваться для анализа малых количеств радиогенного аргона (6×10^{-12} г) с погрешностью, удовлетворяющей решениям многих геохронологических задач. В принципе, метод CF-GC-IRMS является альтернативой методу определения изотопов аргона в статическом режиме. Результаты этих предварительных экспериментов показывают, что метод CF-GC-IRMS, используемый для определения изотопов аргона имеет ряд положительных моментов. По чувствительности и погрешности он не уступает классическому методу измерения аргона с изотопным разбавлением. И в то же время, метод измерения в динамическом режиме в непрерывном потоке гелия существенно проще и надежнее по сравнению с капиллярным методом измерения в статическом режиме. Полученные результаты измерения малого количества радиогенного аргона не предел возможностей метода, как это следует из общих представлений, приведенных в обосновании метода CF-GC-IRMS для калий-аргоновой геохронологии. В первую очередь для реализации потенциала этого метода надо поднять эффективность открытого делителя до 100%, а для измерения ^{36}Ar использовать электронный умножитель вместо цилиндра Фарадея. Очевидно, метод измерения в непрерывном потоке гелия может быть легко адаптирован для $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ метода абсолютной геохронологии и для исследований изотопного состава криптона и ксенона.

Работа выполнена при поддержке (кем ?) (грант № 09-1-ОНЗ-02).

Список литературы

1. Standacher Th., Jessberger E.K., Dorflinger D., Kiko J. A refined ultrahigh-vacuum furnace for rare gas analysis // *J. Phys. E. Sci. Instrum.* 1978. Vol. 11, N 8. P. 781–784.
2. Карпенко М.И., Иваненко В.В. К методике калий-аргонового датирования новейших (неоген-четвертичных) магматических пород // *Геохимия.* 1993. Т. 10. С. 1492–1494.
3. Reynolds J.H. High sensitivity mass spectrometer for noble gas analysis // *Rev. Sci. Inst.* 1956. Vol. 27, N 11. P. 928–934.
4. McDougall I., Harrison T.M. *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method.* N.-Y. : Oxford University Press, 1999. 212 p.
5. Dalrymple G.B. The GLM Continuous Laser System for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating: Description and performance characteristics // *New frontiers in stable isotope research: laser probe, ion probe, and small-sample analysis*; Eds. W.C. Shanks III, R.E. Cris. USGS Bull., 1989. P. 89–96.
6. Wright I.P. and Pillinger C.T. Carbon isotopic analysis of small samples by use of stepped-heating extraction and static mass spectrometry // *New frontiers in stable isotopic research: laserprobe, ion probe, and small-sample analysis*; Eds. W.C. Shanks III, R.E. Cris. USGS Bull., 1989. P. 9–34.

7. Franchi L.A., Boyd S.R., Wright I.P. and Pillinger C.T. Application of lasers in small-sample stable isotopic analysis. // *New frontiers in stable isotopic research: laserprobe, ion probe, and small-sample analysis*; Eds. W.C. Shanks III, R.E. Cris. USGS Bull., 1989. P. 51–59.
8. Matthews D.E., Hayes J.M. Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1978. Vol. 50, N 11. P. 1465–1473.
9. Brand W.A. High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry // *J. Mass Spectrom.* 1996. Vol. 31, N 3. P. 225–235.
10. Fry B. Coupled N, C and S stable isotope measurements using a dual-column gas chromatography system // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007. Vol. 21, N 5. P. 750–756.
11. Gehre M., Geilmann H., Richter J., Werner R.A., Brand W.A. Continuous flow $^2\text{H}/^1\text{H}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analysis of water samples with dual inlet precision // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2004. Vol. 18, N 22. P. 2650–2660.
12. Yun M., Mayer B., Taylor S.W. $\delta^{34}\text{S}$ measurements on organic materials by continuous flow isotope ratio mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005. Vol. 19, N 11. P. 1429–1436.
13. Ghosh P., Brand W.A. Stable isotope ratio mass spectrometry in global climate change research // *Intern. J. Mass Spectrom.* 2003. Vol. 228, N 1. P. 1–33.
14. Werner R.A., Bruch B.A., Brand W.A. ConFlo III — an interface for high precision $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis with an extended dynamic range // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1999. Vol. 13, N 13. P. 1237–1241.
15. Brand W.A. Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios // *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*; Eds. P.A. de Groot. Elsevier B.V., 2004. P. 835–858.
16. Brand W.A. Isotope ratio mass spectrometry: precision from transient signals // *Adv. Mass Spectrom.*; Eds. E.J. Karjalainen, A.E. Hesso, J.E. Jalonen, U.P. Karjalainen. Elsevier, Amsterdam, 1998. P. 661–686.
17. Inghram M.G., Brawn H., Patterson C., Hess D.C. The branching ratio of ^{40}K radioactive decay // *Phys. Rev.* 1950. Vol. 80, N 5. P. 916–918.
18. Merritt D.A., Hayes J.M. Factors controlling precision and accuracy in isotope-ratio-monitoring mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66, N 14. P. 2336–2347.
19. Dalrymple G.B., Lanphere M.A. Potassium-Argon Dating Principles, Techniques and Applications to Geochronology. San Francisco : W. H. Freeman and Company, 1969. 258 p.
20. Miille A.P. Development of Argon Isotope Reference Standards for the U.S. Geological Survey // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2006. Vol. 111, N 5. P. 335–360.
21. Chernyshev I.V., Lebedev V.A., and Arakelyants M.M. K-Ar Dating of Quaternary Volcanics: Methodology and Interpretation of Results // *Petrology.* 2006. Vol. 14, N 1. P. 62–80.
22. Старик И.Е. Ядерная геохронология. М.: АН СССР, 1961. 630 с.
23. Sampson S.D., Alexander E.C. Calibration of the inter-laboratory ^{40}Ar – ^{39}Ar dating standard MMhb-1 // *Chem. Geol.* 1987. Vol. 66, N 1–2. P. 27–34.
24. Cox A., Dalrymple G.B. Statistical analysis of geomagnetic reversal data and the precision of potassium-argon dating // *J. Geophys. Res.* 1967. Vol. 72, N 10. P. 2603–2614.
25. Baksi A.K., Archibald D.A., Farrar E. Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards // *Chem. Geol.* 1996. Vol. 129, N 3–4. P. 307–324.
26. Ingamells C.O., Engels J.C. Preparation, analysis and sampling constants for a biotite // *Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.* 1976. Vol. 422, N 1. P. 403–419.
27. Renne P.R., Swisher C.C., Deino A.L., Karner D.B., Owens T.L., DePaolo D.J. Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating // *Chem. Geology*, 1998. Vol. 145, N 1–2. P. 117–152.
28. Spell T.L., McDougall I. Characterization and calibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards // *Chem. Geol.* 2003. Vol. 198, N 3–4. P. 189–211.
29. Steiger R.H., Jager E. Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. Vol. 36, N 3. P. 359–362.