

Изотопная датировка.

Прежде чем начать обсуждать основные методы изотопной датировки, хотелось бы отметить посвящённую этому вопросу популярную книгу К.Терни «Кости, скалы и звёзды. Наука о том, что произошло» [1].

Радиоуглеродный анализ.

Радиоуглеродный метод датировки был разработан американским учёным Виллардом Либби в конце 40-х годов двадцатого века [2]. За это открытие В.Либби был удостоен Нобелевской премии по химии 1960 года.

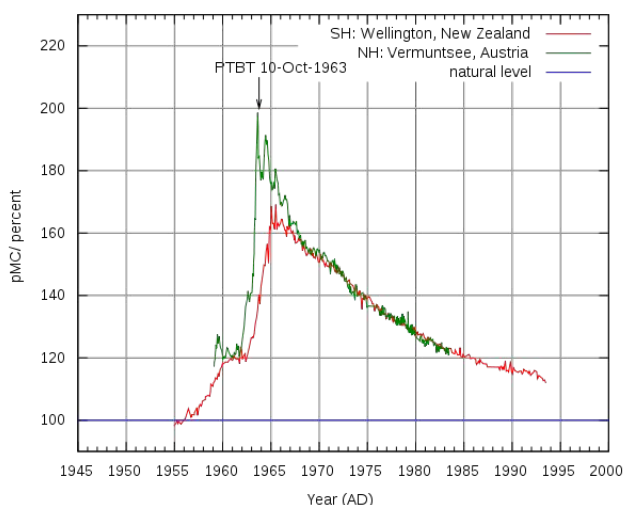


Рисунок 1: Изменение уровня углерода-14 в атмосфере в результате ядерных испытаний. Отметка PTBT (Partial Nuclear test Ban Treaty) - подписание Договора о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере, космическом пространстве и под водой. Красная кривая — наблюдение в лаборатории в Новой Зеландии, зелёная — в Австрии, синяя — природный уровень. С сайта [2].

В основе метода лежат следующие физические соображения.

1. У углерода есть три природных изотопа¹: углерод-12 (98.9%), углерод-13 (1.1%) и углерод-14, присутствующий в малом количестве $\approx 10^{-7}\%$ (). Изотопы ^{12}C и ^{13}C – стабильны, углерод-14 распадается электронным бета-распадом в азот-14 с периодом полураспада 5730 лет. В природе изотоп углерода-14 образуется в верхних слоях атмосферы благодаря захвату азотом вторичных нейтронов, образующихся при попадании частиц космического излучения в атмосферу: ${}^1_0n + {}^{14}_7N \rightarrow {}^{14}_6C + {}^1_1p$.
2. Скорость образования углерода-14 примерно постоянна. В среднем образуется по

¹ Также лабораторно синтезированы изотопы с массами от 8 до 22, самый долгоживущий из этих изотопов углерод-11 имеет время жизни около 20 минут. Углерод-11 используется как один из вариантов бета-активного ядра-метки для маркирования молекул при позитронной эмиссионной томографии.



Рисунок 2: Масс-спектрометр, используемый для радиоуглеродного анализа. С сайта [2].

естественным причинам около 7.5 кг углерода-14 в год, а его общее естественное содержание в атмосфере оценивается в 75 тонн.

3. Углерод (оксид углерода) участвует в круговороте элементов, поглощается живыми организмами с дыханием, откладывается в живых тканях. В живом организме за счёт действующего обмена веществ поддерживается постоянно концентрация углерода-14, равная природной концентрации в атмосфере.

Таким образом, если по окончании жизнедеятельности образец живого происхождения был изолирован от окружающей среды (например, погребён в плотных глинистых породах), то по измерению концентрации углерода-14 по сравнению с углеродом-12, можно вычислить

возраст образования исследуемого образца: $\frac{N_{14}}{N_{12}} = \left(\frac{N_{14}}{N_{12}} \right)_{t=0} 2^{-t/T_{1/2}}$. Здесь N_{14} и N_{12} –

количество атомов углерода в момент проведения анализа, $\left(\frac{N_{14}}{N_{12}} \right)_{t=0}$ – концентрация углерода-14 в момент изоляции образца, $T_{1/2}$ — период полураспада.

Нарушение сделанных предположений вносит погрешность в метод датировки. Интересно отметить, что с началом промышленной революции в 19 веке началось активное сжигание ископаемого топлива, не содержащего практически углерода-14, что привело к смещению изотопного баланса в сторону от равновесного. Ядерные испытания середины 20 века привели к образованию количества углерода-14, сравнимого с естественным (рисунок 1). Эти рукотворные факторы приводят к тому, что метод радиоуглеродного анализа применим к образцам, полученным в последние 100-200 лет, только с оговорками. В то же время, исследование перемещения произведённого при ядерных испытаниях углерода-14 позволило лучше понять, как перемешивается и связывается углерод — то есть получить дополнительную проверку и калибровку метода. Также не совсем постоянна во времени солнечная активность, что приводит к некоторому изменению скорости образования углерода-14.

Эти факторы, однако, не делают метод неприменимым — они просто требуют дополнительной калибровки. Эта калибровка делается другими археологическими методами. Одна из наиболее подробных калибровочных шкал получена методом дендрохронологии [1], [3], [4]. Этот метод основан на том, что из-за особенностей климата скорость роста деревьев (толщина годовых колец) непостоянна: в холодный год толщина годового кольца меньше, в тёплый — больше. В результате на срезе дерева при аккуратном измерении возникает некоторое чередование толщин годовых колец, отражающее климатические особенности данной местности. Тогда, если мы возьмём живущее сейчас дерево долгожитель возрастом, для примера, 200 лет и построим для него такой график толщин годовых колец, а потом возьмём образец бревна, использовавшегося в строительстве дома 150 лет назад (и спиленного 150 лет назад в возрасте тех же примерно 200 лет), построим тот же график для него и обнаружим, что вид графиков в первые 40 лет жизни «современного» дерева для двух образцов совпадает, то мы можем продолжить нашу шкалу чередования толщин годовых слоёв примерно на 350 лет в прошлое (рисунок 3). Продолжая это исследование на разных археологических образцах можно построить дендрохронологическую шкалу примерно на 11000 лет назад. С учётом аналогичного анализа морских отложений и роста кораллов калибровочная шкала построена примерно на 25000 лет в прошлое. Эта шкала позволяет откалибровать метод радиоуглеродного датирования и применять его с достаточной надёжностью к образцам живого происхождения.

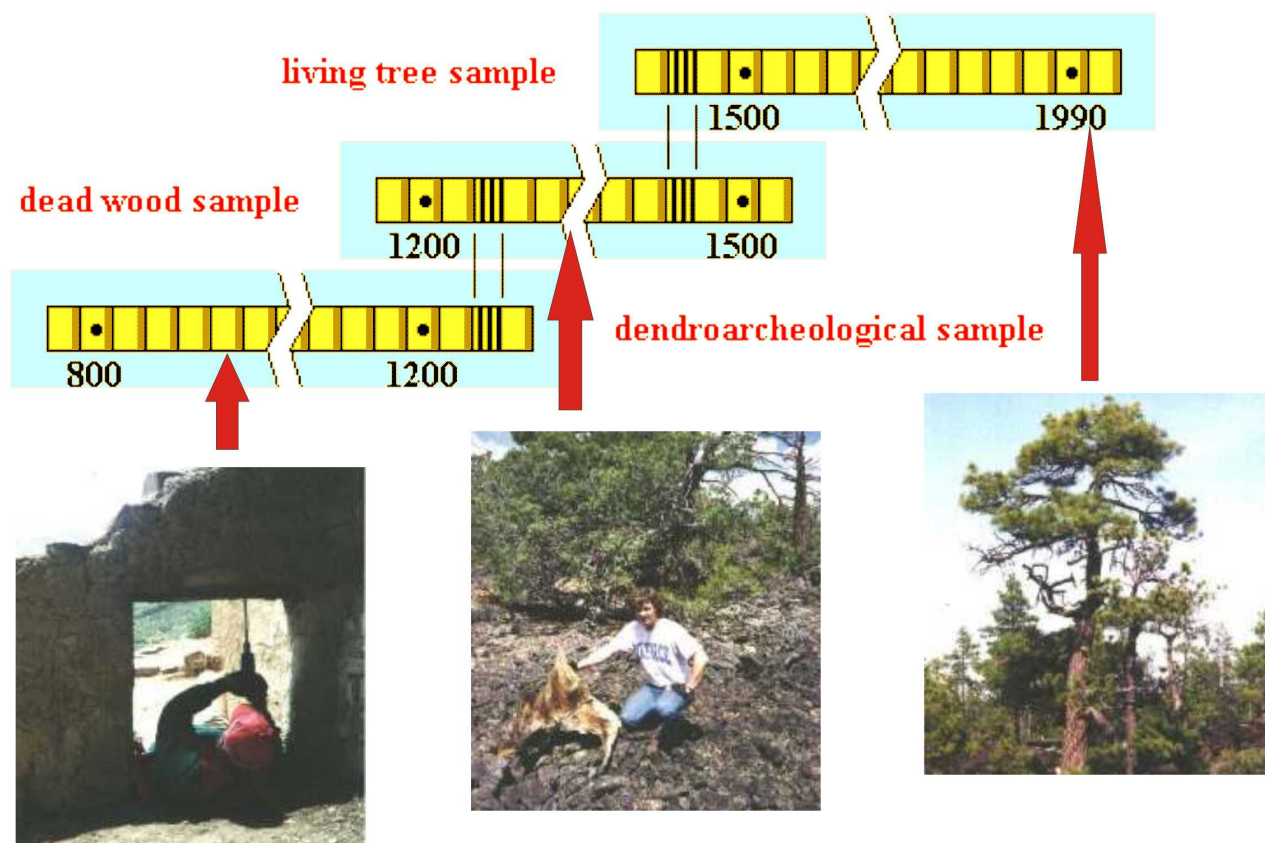


Рисунок 3: Принцип построения дендрохронологической шкалы времени. Сверху: схема годовых колец в трёх образцах живого дерева, найденного при раскопках фрагмента дерева и извлечённого из древней постройки фрагмента. С сайта [4].

Радиоуглеродная датировка позволяет достаточно надёжно датировать образцы возрастом от 100-200 лет и до 60-70 тысяч лет в прошлое. Верхний предел связан, в основном с относительно малым (на этом масштабе) периодом полураспада: за 60000 лет проходит около 10 периодов полураспада, то есть концентрация углерода-14 уменьшается в $2^{10} \approx 1000$ раз, при том, что и исходная концентрация была ничтожна.

Измерение количества углерода-14 производится по активности бета-распадов (образец либо сжигается до образования газа CO_2 , который помещается в камеру детектора, либо растворяется в сцинтиллирующей жидкости) или по масс-спектрометрии, непосредственно измеряющей количество атомов углерода (рисунок 2).

Одним из известных примеров применения этого метода является проведённая в 1988 году датировка Туринской плащаницы [1], [5], указывающую на возраст ткани около 700 лет (то есть, ткань соткана из материала, «умерщвлённого» примерно в 1300 году н.э.).

Изотопная датировка в геофизике.

Радиоуглеродный анализ применяется на «исторических» масштабах времён в тысячи, максимум десятки тысяч лет. Для задач геофизики интересны гораздо большие времена: миллионы и даже миллиарды лет. Достаточно типичной задачей датировки является вопрос об определении времени формирования некоторых горных пород.

Для этого в геофизике также используются методы изотопной датировки, основанные на использовании более долгоживущих изотопов. Основной физический принцип остаётся тем

же, что и для радиоуглеродного анализа: необходимо найти связанные распадом изотопы. Тогда по их относительной концентрации можно вычислить сколько образовалось или сколько распалось ядер с момента формирования исследуемой горной породы. При изучении геологических масштабов времени может показаться, что становится невозможным узнать исходное количество изотопов. Однако на самом деле принципиально важным оказывается только достаточно легко выполнимое требование, чтобы исследуемая порода оказывалась изолированной с момента своего формирования — что для твёрдых пород выполняется почти автоматически. Мы рассмотрим здесь только основную идею метода, более подробные сведения о методах анализа могут быть найдены в книге К.Терни [1], на странице Геологического факультета МГУ (курс лекций Ю.А.Костицына) [6] и в других источниках [7].

Простейшим вариантом такого анализа является накопление в структуре минерала инертного газа, являющегося продуктом ядерной реакции. Первые опыты такого типа поставил в начале 20 века Резерфорд. В урансодержащем минерале как продукт альфа-распадов в цепи распада урана накапливается гелий. Этот гелий можно выделить прокаливанием минерала. Так как растворимость газа гелия в горячей магме можно считать равной нулю, то можно считать, что весь этот газ образовался в результате распадов. В цепочке распада урана возможны многочисленные реакции, что делает строгий анализ запутанным. Будем для упрощения считать, что из одного ядра урана в ходе всех реакций получается ν альфа-частиц и во всей цепочке распадов есть одно из времён полураспада $T_{1/2}$ гораздо больше остальных (и тогда все остальные распады можно считать мгновенными)¹. Тогда, если в образце обнаружено N_{He} атомов гелия и N_U нераспавшихся атомов урана, то изначально в образце было $N_U^{(0)} = N_U + N_{He}/\nu$ атомов урана. Тогда по уравнению распада можно найти возраст породы:

$$N_U = N_U^{(0)} 2^{-t/T_{1/2}}$$

$$2^{t/T_{1/2}} = 1 + \frac{N_{He}}{\nu N_U}$$

$$t = T_{1/2} \log_2 \left(1 + \frac{N_{He}}{\nu N_U} \right)$$

Резерфорд в 1907 году измерил количество накопившегося в образце минерала тория гелия и остающегося в нём урана и получил, что возраст этого минерала не менее 500 миллионов лет.

В настоящее время широко применяют калий-аргоновый метод, работающий по этому же принципу, но более точный. Калий-40 (около 0.01% в природе) с периодом полураспада 1.248 млрд. лет распадается в кальций-40 (вероятность 89%) или аргон-40 (вероятность 11%). Аргон, будучи инертным газом сохраняется в несвязанном виде, а большой по сравнению с гелием размер атома аргона не позволяет ему покинуть решётку минерала. Метод калий-аргоновой датировки был применён в 2013 году марсоходом «Кьюриозити» для оценки возраста минералов на поверхности Марса [8]. Датировка показала возраст породы от 3.86 до 4.56 млрд. лет.

Другой метод изотопной датировки в геофизике использует распады, при которых образуется «негазообразный» продукт: распространёнными парами изотопов являются рубидий-

¹ Для наиболее распространённого изотопа урана ^{238}U в цепи распадов до ^{206}Pb образуется 8 альфа-частиц, период полураспада урана-238 в торий-234 составляет 4.5 млрд. лет и является самым большим во всей цепочке.

стронций и самарий-неодимовые пары. Рубидий-87 распадается в стронций-87 электронным бета распадом с периодом полураспада 48.81 млрд. лет, а самарий-147 распадается в неодим-143 альфа-распадом с периодом полураспада 106 млрд. лет. Для определённости рассмотрим пример рубидий-стронциевой датировки.

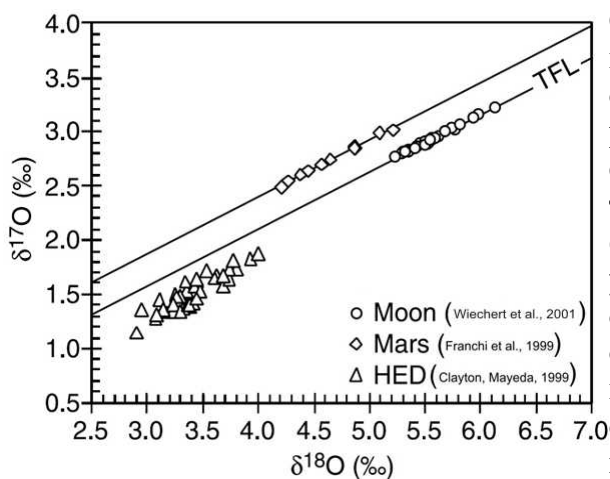


Рисунок 4: Содержание изотопов кислорода в метеоритах разного происхождения. Кружки — лунные метеориты, ромбы — метеориты марсианского происхождения, треугольники — метеориты класса HED, предположительно осколки астероида Веста. Из лекций [6], по работе Wiechert et al., Science v.294 p.345

Сначала необходимо сделать несколько оговорок про химические свойства изотопов и про особенности формирования твёрдых пород из расплавов. Несмотря на близость химических свойств изотопов, химическая кинетика и термодинамика изотопов различна, поэтому при формировании пород в несколько различных условиях распределение изотопов в различных образцах с одним химическим составом будет отличаться (так называемое фракционирование изотопов). Это, в частности, позволяет определять происхождение разных образцов в геофизике и астрофизике (рисунок 4). Этот эффект наиболее силён для лёгких элементов, где массы изотопов заметно различаются.

При формировании из расплавленной магмы горной породы кристаллизация также происходит не одновременно для всех соединений: происходит так называемое кристаллизационное фракционирование. Какие-то соединения кристаллизуются раньше, в результате в жидкой магме за время кристаллизации меняется химический состав.

Известны случаи, когда при кристаллизации расплава относительная концентрация компонент смеси в расплаве менялась в 10 раз. Подчеркнём, что в геофизике речь идёт обычно о десятках и сотнях миллионов, а иногда и о миллиардах лет, поэтому промежуток формирования пород в тысячи, десятки тысяч и даже в миллион лет является небольшим в этом масштабе.

Принцип рубидий-стронциевой датировки основан на измерении концентрации изотопов ^{87}Rb , ^{87}Sr и ^{86}Sr в серии образцов горных пород из одной формации. Рубидий и стронций — это щелочной (Rb) и редкоземельный (Sr) элементы, они входят в качестве примесей во многие распространённые породы, содержащие калий и кальций (например, полевые шпаты). В момент формирования в состав некоторых пород входят в неизвестном нам априори количестве радиоактивный рубидий-87, некоторое количество стронция-87 и некоторое количество стронция-86. Стабильный изотоп стронций-87 является продуктом распада рубидия-87 с периодом полураспада 48.81 млрд. лет, стронций-86 не участвует в цепочках распадов и количество его атомов не меняется. Поэтому со временем концентрация рубидия-87 уменьшается, концентрация стронция-87 увеличивается. Для тяжёлых элементов эффект химического фракционирования изотопов слаб, а вот кристаллизационное фракционирование в паре рубидий-стронций проявляется сильно (рубидий «предпочитает» оставаться в жидкой магме дольше, чем стронций). Это позволяет считать, что в момент формирования породы отношение концентраций изотопов стронция было постоянно по всему объёму пород. В то же время, если мы возьмём образцы из нескольких точек данного массива горной породы,

сформировавшегося *геологически* одновременно, то может оказаться, что в момент затвердевания этих участков породы отношение концентраций рубидия и стронция в них отличалось.

Для количества стронция-87 в нашем образце в момент измерения из закона радиоактивного распада имеем

${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}^{(0)} + {}^{87}\text{Rb}^{(0)}(1 - 2^{-t/T_{1/2}})$, здесь химический символ обозначает число атомов соответствующего изотопа, верхний индекс «ноль» означает (неизвестное нам!) количество соответствующих атомов в момент затвердевания образца.

Для количества рубидия-87 имеем:

$${}^{87}\text{Rb} = {}^{87}\text{Rb}^{(0)} 2^{-t/T_{1/2}}.$$

Нормируя на неизменное количество атомов стронция-86 получаем:

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)^{(0)} + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}(2^{t/T_{1/2}} - 1).$$

Отношение концентраций изотопов стронция в левой части равенства и отношение концентраций рубидия и стронция — это величины измеряемые сейчас. Отношение концентраций изотопов стронция в момент формирования породы неизвестно, но по предположению постоянно внутри массива. Период полураспада известен. Таким образом, если по серии образцов отношения $\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}$ и $\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}$ окажутся линейно связаны, то наши предположения подтвердятся и наклон этой прямой (называемой *изохроной*) даст возраст формирования породы (рисунок 5).

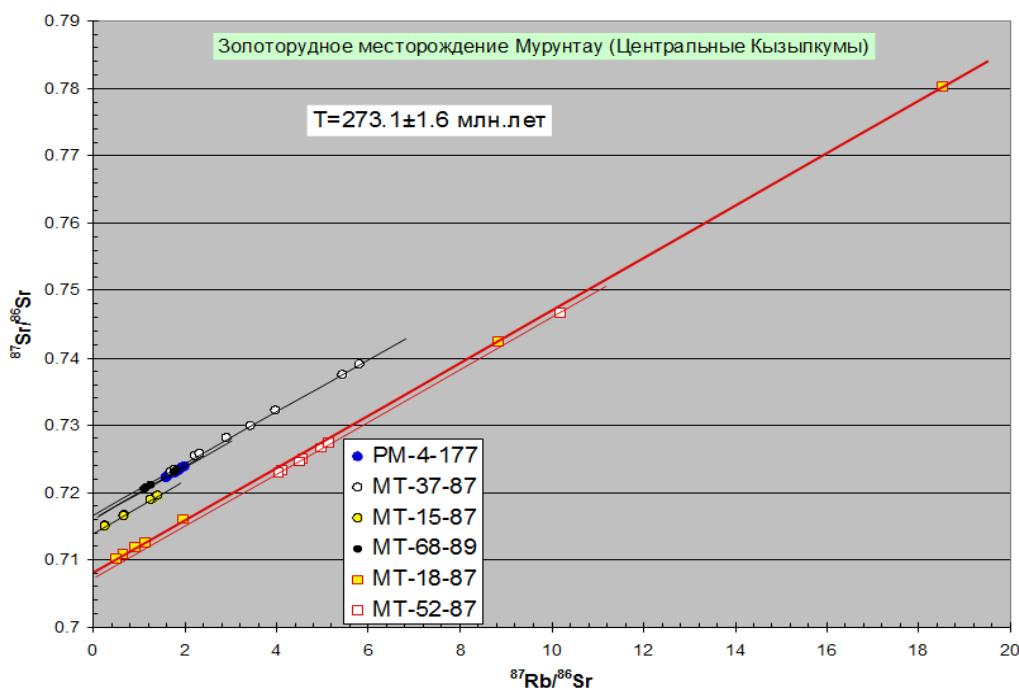


Рисунок 5: Изотопный анализ (Rb-Sr) проб золоторудного месторождения Мурунтау. Определённый возраст 273.1 млн.лет. Точки полученные на разных сериях образцов ложатся на семейство параллельных прямых с одним наклоном. Из лекций Ю.А.Костицына [6].

Изотопная датировка является одним из главных источников нашего знания о возрасте Земли, Луны и Солнечной системы. Данные полученные различными методами (рисунки 6, 7, 8) указывают, на то что самые древние горные породы формировались на Земле около 4 млрд. лет назад [9], [10].

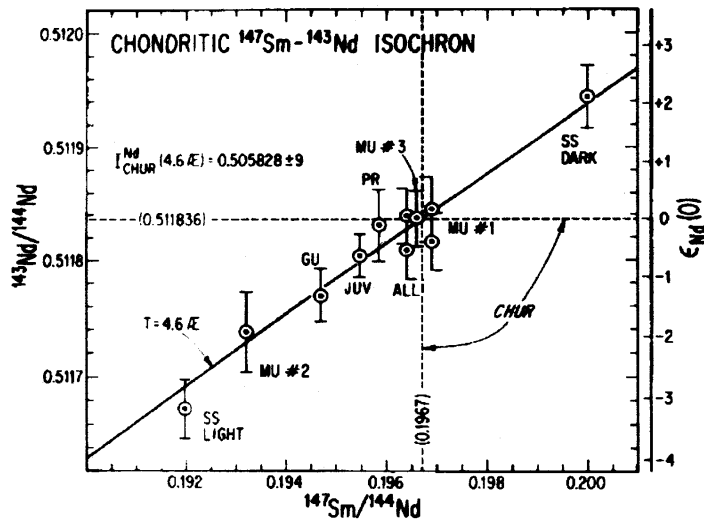
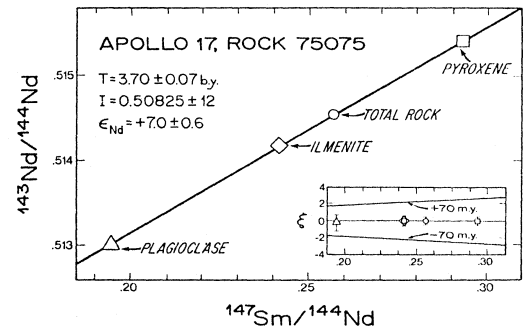


Рисунок 6: Изотопный анализ (Sm-Nd) возраста метеоритов-хондритов. Прямая соответствует возрасту 4.6 млрд.лет. Из работы [9].



Mineral isochron for lunar basalt 75075 (Lugmair et al. 1975)
Рисунок 7: Изотопная датировка (Sm-Nd) лунных пород, доставленных экспедицией "Аполлон-17". Из лекций Ю.А.Костицына [6].

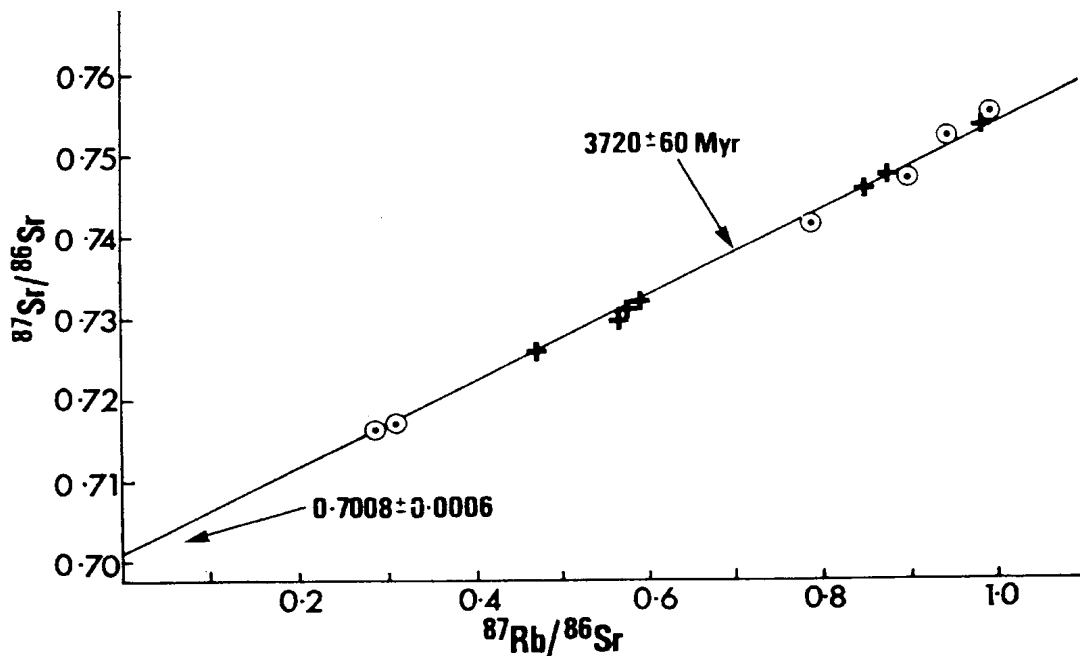


Рисунок 8: Изотопная датировка (Sr-Rb) гнейсов (древних горных пород) Гренландии. Из работы [10].

Литература

- 1: Крис Терни, Кости, скалы и звезды. Наука о том, когда что произошло, 2016
- 2: wikipedia.org, Radiocarbon dating, 2016, http://en.wikipedia.org/wiki/Radiocarbon_dating
- 3: wikipedia.org, Dendrochronology, 2016, <https://en.wikipedia.org/wiki/Dendrochronology>
- 4: University of Arizona, Laboratory of Tree-Ring Research, 2016, <http://tree.ltrr.arizona.edu>;
<http://tree.ltrr.arizona.edu/skeletonplot/exampleapplication.htm>
- 5: wikipedia.org, Radiocarbon dating of Shroud of Turin, ,
https://en.wikipedia.org/wiki/Radiocarbon_14_dating_of_the_Shroud_of_Turin
- 6: Ю.А.Костицын, Геохимия изотопов и геохронология., 2016,
http://wiki.web.ru/wiki/Геологический_факультет_МГУ:Геохимия_изотопов_и_геохронология
- 7: wikipedia.org, Radiometric dating, 2016, https://en.wikipedia.org/wiki/Radiometric_dating
- 8: NASA, NASA Curiosity: First Mars Age Measurement and Human Exploration Help, 2013,
<http://www.jpl.nasa.gov/news/news.php?release=2013-356>
- 9: Jacobsen S.B., Wasserburg G.J., Sm-Nd isotopic evolution of chondrites, 1980
- 10: Moorbath S., Allaart J.H., Bridgwater D. and McGregor V.R. , Rb-Sr ages of early Archaean supracrustal rocks and Amitsoq gneisses at Isua, 1977