

łach skutki dyfuzji argonu, wywołane ich ogrzaniem i stygnięciem. Takimi minerałami w metodzie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ są hornblenda, biotyt, skaleń potasowy i plagioklasy. Termochronologię po raz pierwszy zastosowali do określenia krzywej studzenia skał Halibutrow (Highlands, Ontario), Berger i York [1]. W ostatnich latach metoda ta jest skutecznie rozwijana przez Lovereę, Richtera i Harrisona [2], a także samego Lovereę [3].

W niniejszym artykule rozważymy skutki dyfuzji argonu w ziarnach minerałów. Czytelników zainteresowanych fizycznymi podstawami geochronometrii opartej na rozpadzie promieniotwórczym potasu odsyłamy do artykułu przeglądowego [4].

2. PRAWA DYFUZJI

Dyfuzja argonu w skończonej objętości ziarna minerału powoduje zmianę rozkładu koncentracji atomów argonu w ziarnie oraz jego ubytek. Zakłada się, że współczynnik dyfuzji D zależy jedynie od temperatury według prawa wykładniczego Arrheniusa

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \quad (1)$$

gdzie E – energia aktywacji w $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R – stała gazowa; T – temperatura wyrażona w kelwinach, a D_0 – stała empiryczna.

Doświadczalnie najłatwiej badać ubytek argonu z ziarna w określonej temperaturze T po upływie czasu t grzania próbki. Najprostszą sytuację mamy wówczas, gdy rozkład początkowy argonu jest jednorodny. Metodą Fouriera można znaleźć rozkład gęstości argonu $C(x, t)$ po upływie czasu t . W przypadku ziaren o symetrii płaskiej (płytko o grubości l , w której dyfuzja zachodzi najszybciej w kierunku x prostopadłym do płaszczyzny) rozkład ten ma postać [5, 6]:

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\pi^2 n^2 D \cdot t / l^2} \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right), \quad (2)$$

gdzie

$$A_n = \frac{2}{l} \int_0^l \varphi(\xi) \sin\left(\frac{\pi n}{l} \xi\right) d\xi, \quad (3)$$

a $\varphi(x)$ jest rozkładem początkowym. W szczególnym przypadku, gdy rozkład początkowy jest jednorodny, tj. $\varphi(x) = C_0$ ($0 \leq x \leq l$), mamy

$$A_n = \begin{cases} \frac{4C_0}{\pi n} & \text{jeśli } n = 1, 3, 5 \dots \\ 0 & \text{jeśli } n = 2, 4, 6 \dots \end{cases}$$

Wówczas to rozkład gęstości argonu można zapisać wzorem:

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} e^{-\frac{\pi^2(2n-1)^2 D \cdot t}{l^2}} \sin\left(\frac{\pi(2n-1)}{l} x\right). \quad (4)$$

Ilość argonu, która wskutek dyfuzji opuściła ziarno w czasie grzania próbki, jest równa

$$C_0 l - \int_0^l C(x, t) dx.$$

Zwykle w doświadczeniach określa się nie bezwzględną ilość argonu wydzielonego, lecz ilość F odniesioną do ilości początkowej (por. [7]), czyli

$$F = 1 - \frac{1}{C_0 l} \int_0^l C(x, t) dx.$$

Całkując wyrażenie (4) otrzymamy następujący wzór ułamka wydzielonego argonu:

$$F = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-(2n-1)^2 \pi^2 D \cdot t / l^2}. \quad (5)$$

Powyższy wzór stanowi podstawę eksperymentalnego wyznaczania współczynnika dyfuzji. Zwykle doświadczenia przeprowadza się z użyciem wielu ziaren, wówczas zamiast D wyznaczamy stosunek D/l_{sr}^2 , gdzie l_{sr}^2 jest średnim kwadratem grubości ziarna. A więc zamiast równania (1) w praktyce stosuje się zależność

$$\frac{D}{l_{sr}^2} = \frac{D_0}{l_{sr}^2} e^{-E/RT}, \quad (6)$$

z której wyznacza się parametry dyfuzji charakterystyczne dla danego minerału: energię aktywacji E oraz D_0/l_{sr}^2 .

Analogicznie postępuje się w przypadku badania ziaren o symetrii sferycznej i cylindrycznej [6, 8]. Należy wówczas zamiast wzoru (5) zastosować wzory, które mają postać

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 D \cdot t / R^2} \quad (7)$$

w przypadku geometrii sferycznej oraz

$$F = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} e^{-\alpha_n D \cdot t / R^2} \quad (8)$$

w przypadku geometrii cylindrycznej. R oznacza tu promień sfery lub cylindra, α_n n -te miejsce zerowe funkcji Bessela $J_0(x)$. Geometria sferyczna jest odpowiednia dla minerałów o wysokiej symetrii, jak hornblenda i skał potasowy, geometria cylindryczna dla minerałów silnie anizotropowych, jak biotyt i muskowitz.

Zauważmy, że trzy formuły opisujące ułamek argonu pozostałego w minerale mają jednakową postać matematyczną:

$$1 - F = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B}{\alpha_n^2} \exp(-\alpha_n^2 D t / a^2), \quad (9)$$

gdzie a – promień sfery lub cylindra, lub połowa grubości płytki; zaś liczbowe wartości B i α_n są następujące (por. Tab. 1):

Tab. 1. Wartości liczbowe stałych B i α_n w przypadku różnych geometrii kryształu
Values of B and α_n for various crystal geometries

Geometria kryształu	B	α_n
sferyczna	6	$n\pi$
cylindryczna	4	n -ty pierwiastek $J_0(x)=0$ *
płaska	2	$(n - \frac{1}{2})\pi$

Jeśli iloczyn Dt jest bliski zera, to ułamek argonu wydelfundowanego z ziarna $F = 0$ i wówczas

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{B}{\alpha_n^2} = 1. \quad (10)$$

3. TEMPERATURY ZAMKNIĘCIA

Rozważmy za Dodsonem [9] kwestię powolnego stygnięcia minerału, dla którego można przyjąć istnienie, w niezbyt dużych przedziałach czasowych, liniowego wzrostu wartości T^{-1} w czasie. Przyjęcie tego założenia powoduje wykładnicze malenie współczynnika dyfuzji argonu wraz ze wzrostem wartości czasu (por. wzór 1):

* Dziesięć pierwszych miejsc zerowych funkcji Bessela:

n	α_n	N	α_n
1	2,4048	6	18,0711
2	5,5201	7	21,2116
3	8,6537	8	24,3525
4	11,7915	9	27,4935
5	14,9309	10	30,6346

Dla $n > 10$ można przyjąć $\alpha_n \cong (n - \frac{1}{4})\pi$

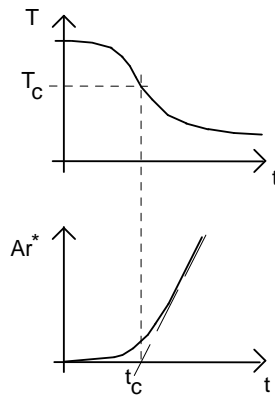
$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} = D_0 e^{-\frac{E}{RT_0} - \frac{t}{\tau}} = D(0) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (11)$$

gdzie $D(0)$ i T_0 – wartości współczynnika dyfuzji i temperatury w chwili $t = 0$. Wielkość $1/\tau$ wynosząca

$$\frac{1}{\tau} = \frac{E}{R} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{E\dot{T}}{RT^2}, \quad (12)$$

gdzie $\dot{T} = \frac{dT}{dt}$, stanowiąc odwrotność stałej czasowej zmian szybkości dyfuzji.

Stężenie argonu w świeżo uformowanym ziarnie minerału wynosi zero, ponieważ dyfuzyjny ubytek Ar silnie przeważa nad jego produkcją w wyniku rozpadu promieniotwórczego. Po pewnym czasie pojawia się zauważalne stężenie argonu w ziarnie, przy czym w dużych przedziałach czasowych można zaniedbać jego ubytek dyfuzyjny. Wskutek tego nastąpi liniowy wzrost koncentracji argonu w czasie, licząc czas od momentu t_c (Ryc. 1).



Ryc. 1. Definicja temperatury zamknięcia T_c

Definition of closure temperature T_c

Proces ten może być opisany równaniem różniczkowym pierwszego rzędu

$$\frac{dAr^*}{dt} = \lambda {}^{40}K - k(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot Ar^*, \quad (13)$$

gdzie analogicznie jak we wzorze (11) $k(0)e^{-\frac{t}{\tau}} = Ke^{-\frac{E}{RT}}$; Ar^* – koncentracja argonu radiogenicznego; ${}^{40}K$ – koncentracja izotopu promieniotwórczego; λ – stałą rozpadu promieniotwórczego ${}^{40}K$ do argonu.

W dostatecznie długich przedziałach czasowych rozwiązanie tego równania jest następujące (patrz dodatek na końcu tego artykułu) :

$$Ar^* = -\lambda {}^{40}K\tau \ln \left[\gamma \tau k(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \right] = \lambda {}^{40}K\tau \left[\frac{E}{RT} - \ln(\gamma \tau K) \right], \quad (14)$$

gdzie $\ln \gamma = 0,5772$ jest stałą Eulera.

Komentarz: Page: 4

Zgodnie z definicją temperatury zamknięcia, w przypadku $T = T_c$ prosta przedstawiona równaniem (14) przecina się z osią czasu (lub T^{-1}). Oznacza to, że wyrażenie w nawiasie kwadratowym w równaniu (14) przyjmuje wartość zerową, czyli

$$\ln(\gamma \tau K) = \frac{E}{RT_c}. \quad (15)$$

Otrzymane równanie (15) określające temperaturę zamknięcia T_c można uogólnić na przypadek dyfuzji zachodzącej w objętości ziaren minerału. Dyfuzję objętościową można formalnie potraktować jako nieskończony szereg reakcji pierwszego rzędu, zachodzących z różną stałą szybkości reakcji [9]

$$K_n = \alpha_n^2 D / a^2 = \alpha_n^2 \frac{D_0}{a^2} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (16)$$

i różną wagą $\frac{B}{\alpha_n^2}$ w przypadku n -tego składnika (por. wzory 9 i 10). Zatem do obliczenia T_c należy wziąć średnią ważoną $\ln(\gamma \tau K_n)$:

$$\begin{aligned} \frac{E}{RT_c} &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B}{\alpha_n^2} \ln(\gamma \tau \alpha_n^2 D_0 / a^2) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B}{\alpha_n^2} \left[\ln(\gamma \tau D_0 / a^2) + 2 \ln \alpha_n \right] = \\ &= \ln(\gamma \tau D_0 / a^2) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B}{\alpha_n^2} + 2B \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\ln \alpha_n}{\alpha_n^2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Pierwsza suma (suma wag, por. wzór 10) jest równa jedności, a wartości drugiej sumy są zależne od rodzaju geometrii i wynoszą odpowiednio:

$$S = \begin{cases} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\ln n}{n^2} = 0,938 & \text{(sfera)} \\ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\ln(\alpha_n/\pi)}{(\alpha_n/\pi)^2} = 0,529 & \text{(cylinder)} \\ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\ln(n-\frac{1}{2})}{(n-\frac{1}{2})^2} = -1,748 & \text{(płytko)} \end{cases}$$

Wprowadzając oznaczenie $\ln(A/\gamma) = 2BS$, równanie (17) określające temperaturę zamknięcia upraszcza się do postaci:

$$\frac{E}{RT_c} = \ln(A \tau D_0 / a^2), \quad (18)$$

gdzie $A = 55$ (sfera); $A = 27$ (cylinder); $A = 8,7$ (płytko).

4. ZASTOSOWANIA

Podstawiając za τ wyrażenie (12) do wzoru (18), równanie Dodsona temperatury zamknięcia można przedstawić w postaci

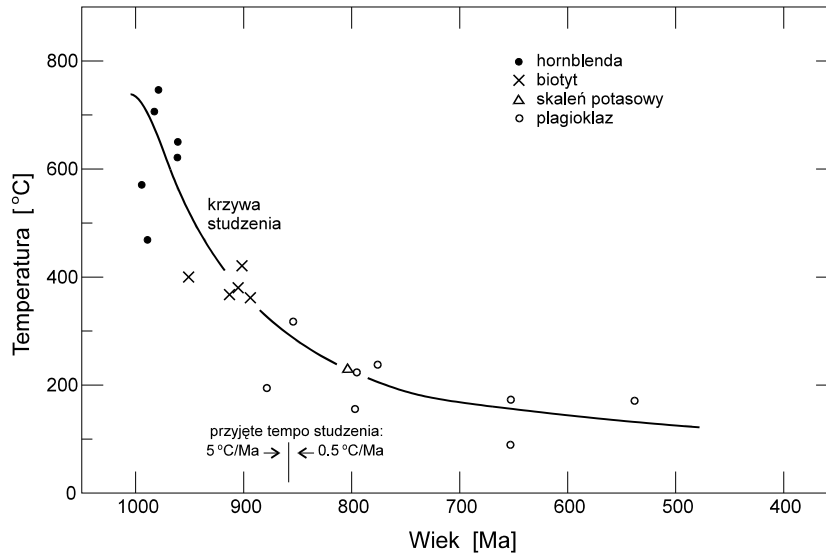
$$T_c = \frac{E/R}{\ln\left(\frac{ART_c^2 D_0 / a^2}{-E\dot{T}}\right)}, \quad (19)$$

gdzie $\dot{T} = dT/dt$ – tempo stygnięcia skał. Równanie to rozwiązujemy metodą kolejnych przybliżeń, wstawiając po prawej stronie jakąkolwiek wartość T_c mniejszą od temperatury krystalizacji T w charakterze zerowego przybliżenia. Uzyskaną z obliczeń wartość T_c podstawiamy po prawej stronie równania jako pierwsze przybliżenie, kolejną wartość uzyskaną z obliczeń ponownie podstawiamy po prawej stronie równania itd. Zwykle po kilku krokach wartość $n + 1$ przybliżenia bardzo niewiele się różni od wartości n -tego przybliżenia.

W równaniu (19), będącym zależnością między temperaturą zamknięcia i tempem stygnięcia skał, zakłada się, że dany minerał charakteryzuje się dwoma parametrami: energią aktywacji E oraz czynnikiem D_0/a^2 . Oba te parametry określa się wzorem Arrheniusa.

Berger i York [1] zastosowali wyniki stopniowego wygrzewania do określenia zarówno widma wieku minerału, jak też do określania parametrów E i D_0/a^2 czterech minerałów: hornblendy, biotyту, skalenia potasowego i plagioklazu. Temperatury zamknięcia tych minerałów malały według wymienionej kolejności. Dało to podstawę do wykreślenia krzywej chłodzenia skał (Ryc. 2.).

W nowszych publikacjach [2, 3, 10] rozważa się wpływ niejednorodności minerałów ze względu na rozmiary ziaren a oraz wartość energii aktywacji E (tzw. *multidomain systems*). Jako jedyną wspólną cechę różnych ziaren w skale traktuje się ich historię termiczną.



Ryc. 2. Krzywa studzenia w przypadku Haliburton Highlands, Ontario, uzyskana przez Bergera i Yorka [1] na podstawie badań minerałów o różnych temperaturach zamknięcia
Cooling curve for Haliburton Highlands, Ontario, calculated by Berger and York [1] on the basis of investigation of minerals with various closure temperature

DODATEK

Równanie różniczkowe typu

$$\frac{dx}{dt} = A - k(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)x \quad (D1)$$

ze stałymi A , $k(0)$ i τ oraz warunkiem początkowym $x = 0$ przy $t = 0$ można scałkować dokonując zamiany zmiennych

$$t \rightarrow k(t) = k(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Jeśli podstawimy za pochodną

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dk} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{dx}{dk} \left(-\frac{k}{\tau}\right)$$

i uporządkujemy wyrazy, równanie (D1) przyjmie prostszą postać

$$\frac{1}{\tau} \cdot \frac{dx}{dk} - x = -\frac{A}{k}.$$

Dalsze uproszczenie postaci równania otrzymujemy przez podstawienie $\tau k = v$:

$$\frac{dx}{dv} - x = -\frac{\tau A}{v}.$$

Mnożąc obie strony równania przez czynnik całkujący e^{-v} , lewą stronę przekształcamy do postaci łatwej do scałkowania:

$$\frac{d}{dv}(xe^{-v}) = -\tau A \frac{e^{-v}}{v}. \quad (\text{D2})$$

Całkując obie strony równania w granicach $v_0 = \tau k(0)$ do $v = \tau k(t)$, otrzymujemy

$$x(t)e^{-v} - x(0)e^{-v_0} = -\tau A \int_{v_0}^v \frac{e^{-y}}{y} dy.$$

Drugi wyraz po lewej stronie znika ze względu na warunek początkowy $x(0) = 0$, zatem

$$x(t) = -\tau A e^{v(t)} \int_{v_0}^{v(t)} \frac{e^{-y}}{y} dy. \quad (\text{D3})$$

Rozwiązanie (D3) możemy przedstawić w postaci

$$x(t) = \tau A \left[\int_{v(t)}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy - \int_{v_0}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy \right]. \quad (\text{D4})$$

Ponieważ funkcja specjalna

$$-Ei(-v) \equiv \int_v^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy, \quad v > 0$$

silnie dąży do zera w przypadku wartości $v \geq 3$, drugi wyraz w równaniu (D4) można opuścić. Natomiast przy małych wartościach v (duże wartości t) funkcja ta przyjmuje postać (por. np. [11]):

$$-Ei(-v) \equiv -C - \ln v = -\ln \gamma v, \quad (\text{D5})$$

gdzie $\ln \gamma = C = 0,5772\dots$ jest stałą Eulera. Podstawiając to wyrażenie do równania (D4), otrzymujemy w przypadku $t \gg \tau$

$$\begin{aligned} x &= -\tau A \ln \gamma v = \\ &= -\tau A \ln \left[\gamma \tau k(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \right] = \\ &= A \left\{ t - \tau \ln [\gamma \tau k(0)] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{D6})$$

LITERATURA

- [1] Berger G.W. and York D., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, (1981) 45, 795.
- [2] Lovera O.M., Richter F.M. and Harrison T.M.J., *Geophys. Res.*, (1989) 94, 17917.
- [3] Lovera O.M., *Computers & Geosci.*, (1992) 18, 789.
- [4] Hałas S., *Przegląd Geologiczny*, (1995) 43, 993.
- [5] Tichonow A.N. i Samarski A. A., *Równania fizyki matematycznej*, PWN, Warszawa 1963.
- [6] Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford 1975.
- [7] Fechting H. and Kalbitzer S., *The Diffusion of Argon in Potassium-bearing Solids*, [in:] *Potassium-Argon Dating*, Schaeffer O.A. and Zähringer J. (eds.), Springer, Berlin 1966.
- [8] McDougall I. and Harrison T.M., *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method*, Oxford Univ. Press, New York 1988.
- [9] Dodson M.H., *Contr. Mineral. Petrol.*, (1973) 40, 259.

- [10] Harrison T.M., Lovera O.M. and Heizer M.T., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, (1991) 55, 1435.
- [11] Lebediew N.W., *Funkcje specjalne i ich zastosowania*, PWN, Warszawa 1957.

SUMMARY

In this paper the effects of argon diffusion in mineral grains are considered. The Dodson's formula for closure temperature was derived. The methods of estimation of thermal history of rocks are outlined.

