

ROZDZIAŁ XXVII

NAGROMADZANIE SIĘ RADIOPIERWIASTKÓW I PRODUKTÓW ICH PRZEMIANY W MINERAŁACH PROMIENIOTWÓRCZYCH

§ 140. Końcowe produkty przemian promieniotwórczych. Hel. Ołów uranowy. Ołów torowy.

Ewolucja rodzin promieniotwórczych prowadzi do powstawania trwałych nieaktywnych pierwiastków. Należy do nich przede wszystkim hel utworzony z cząstek α , których ładunek został zubożony. Zależnie od okoliczności hel może wydzielać się na zewnątrz lub pozostawać w materii promieniotwórczej w stanie okluzji. Oprócz helu powstają inne pierwiastki, których liczba atomowa Z i ciężar atomowy A mogą być wyliczone na podstawie znajomości przemian. W rodzinie $U - Ra$ ostatni aktywny pierwiastek w głównej linii przemian jest to polon, $Z = 84$, $A = 210$, z którego drogą emisji cząstki α powstaje nieaktywny RaG , posiadający liczbę atomową $Z = 82$ i ciężar atomowy $A = 206$. W bocznej linii pierwiastek trwały, wywodzący się z RaC'' , wytwarzany w nader małej ilości, charakteryzuje się $Z = 82$, $A = 210$; pierwiastek ten jest zatem bądź identyczny z RaD , bądź też różni się od RaD tylko własnościami zależnymi od rodzaju promieniotwórczości. W podobny sposób rodzina aktynowa kończy się na dwóch pierwiastkach o typie ołowiu, $Z = 82$, których ciężary atomowe są jednakowe; wartość absolutna tych ciężarów jest zależna od przyjętej wartości ciężaru atomowego aktynu. W tym przypadku najobficiej jest reprezentowany pierwiastek zwany AcD , pochodzący od AcC'' , natomiast pierwiastek należący do gałęzi C' powstaje w bardzo małej ilości. Produkty końcowe rodziny torowej są to również izotopy ołowiu, powstające w porównywalnych ilościach i posiadające jednakowy ciężar atomowy, zbliżony do 208. Te oba pierwiastki są prawdopodobnie identyczne i noszą wspólną nazwę ThD . Te wyniki są podane na tablicy 5b Przypisów.

Widzimy zatem, że teoria przemian promieniotwórczych prowadzi do wniosku o istnieniu kilku pierwiastków nieaktywnych, o typie ołowiu, których ciężary atomowe różnią się w krańcowych przypadkach o 2 jednostki. Te wnioski zostały potwierdzone drogą doświadczalną, co przyczyniło się do utrwalenia pojęcia izotopii. W związku z tą sprawą powstało pytanie czy zwykły ołów pochodzący z niepromieniotwórczego minerału, np. z galeny, jest mieszaniną ołowiów pochodzenia promieniotwórczego.

Zagadnienia te były badane głównie za pomocą dwóch metod, mianowicie za pomocą analizy mas i oznaczania ciężarów atomowych ołowiu różnego pochodzenia. Niezmienione minerały uranowe, wolne od toru, powinny zawierać ołów uranowy, składający się z dwóch ostatnich wyrazów seryj radowej i aktynowej, mianowicie RaG i AcD . Z drugiej strony w niezmienionych minerałach torowych, nie zawierających prawie wcale uranu, powinien znajdować się końcowy produkt przemiany toru, czyli «ołów torowy», prawie wolny od ołowiu uranowego. Minerały, które w ciągu swego istnienia ulegały zmianom chemicznym, mogą zawierać oprócz ołowiu pochodzenia promieniotwórczego pewną ilość obcego ołowiu, który przeniknął do nich podczas tych reakcyj.

Analiza mas atomowych ołowiu została dokonana w spektrografii mas *Astona*, który posługiwał się lotnym związkiem, noszącym nazwę tetrametyłłowiu. *Aston* znalazł, że zwykły ołów, pochodzący z galeny, daje kilka prążków odpowiadających masom zawartym między 203 i 210; trzy główne izotopy, o masach 206, 207 i 208, są reprezentowane w ilościach wynoszących 28%, 20% i 49,5%. Analiza ołowiu, pochodzącego z blendy smolistej z Katangi (ciężar atomowy 206,05) i składającego się głównie z ołowiu uranowego, dała te same trzy prążki, wszelako z bardzo różnymi natężeniami; mianowicie ilość izotopu 208 była niezmiernie mała, ilość izotopu 207 wynosiła 6,7%, dominująca zaś ilość izotopu 206 wynosiła 93,3%. Na podstawie tych wyników można ołowiu aktynowemu przypisać ciężar atomowy 207, co pozwala wyliczyć ciężary atomowe szeregu aktynowego; w szczególności izotop *UIII*, dający początek tej rodziny, powinien posiadać ciężar atomowy 235 (§ 126).

Ciężar atomowy RaG otrzymujemy odejmując od ciężaru atomowego Ra masę pięciu cząstek α , wynoszącą 20,019. W dokładnych obliczeniach należy ponadto wziąć pod uwagę stratę masy Δm , związana z całkowitą energią ΔE wydzieloną w przemianach rodziny radu. Jeżeli obliczamy ΔE na podstawie ilości wydzielanego ciepła, znajdujemy, że ciężar atomowy powinien być zmniejszony z tego powodu tylko o 0,04 (§ 104).

Z drugiej strony, jeżeli RaG i AcD są wytwarzane w mineralu w proporcji atomowej 96/4 (por. § 127), to ciężar atomowy mieszaniny, obliczony na podstawie całkowitych liczb 206 i 207, wynosi 206,04; z tego wynika, że ciężar atomowy ołowiu uranowego powinien być bardzo zbliżony do 206; ewentualna różnica może dotyczyć tylko drugiego znaku.

W przypadku toru zmniejszenie ciężaru atomowego wskutek wydzielania energii w przemianie wynosi około 0,05, ponieważ zaś ołów torowy powstaje z $Th = 232,12$ drogą utraty 6 cząstek α o masie 24,023, znajdujemy, że ciężar atomowy tego ołowiu powinien wynosić 208,05, co jest bardzo zbliżone do liczby całkowitej 208. Jest rzeczą prawdopodobną, że główne składniki zwykłego ołowiu są identyczne z trzema izotopami pochodzenia promieniotwórczego.

Ciężar atomowy ołowiu utworzonego w minerałach zawierających uran i tor jest funkcją stosunku Th/U w tych minerałach oraz stałych zaniku U i Th . Załóżmy, w pierwszym przybliżeniu, że szybkość powstawania ołowiu jest stała i proporcjonalna do zawartości U oraz Th ; ciężar atomowy mieszaniny obliczamy za pomocą wzoru:

$$A = (206 + 208.238 \lambda_{Th} Th / 232 \lambda_U U) / [1 + 238 \lambda_{Th} Th / 232 \lambda_U U].$$

Kładąc $\lambda_U / \lambda_{Th} = 4$ otrzymujemy następujące wartości:

| | | | |
|--------------|--------------|----------------|---------------|
| $Th/U = 0,0$ | $A = 206,00$ | $Th/U = 10,0$ | $A = 207,44$ |
| $Th/U = 0,1$ | $A = 206,05$ | $Th/U = 50,0$ | $A = 207,85$ |
| $Th/U = 1,0$ | $A = 206,41$ | $Th/U = 100,0$ | $A = 207,92.$ |

W celu wyznaczenia ciężaru atomowego ołowiu zawartego w minerałach promieniotwórczych posługiwano się głównie metodą polegającą na tym, że bardzo czysty chlorek ołowiu rozpuszczano w gorącej wodzie i oznaczano chlor w postaci chlorku srebra. Dla porównania oznaczono tą samą metodą ciężar atomowy zwykłego ołowiu, pochodzącego z galeny. Ta ostatnia wartość była niezależna od pochodzenia minerału i bardzo zbliżona do 207,20.

W poniższych tablicach są podane niektóre wyniki dotyczące ciężaru atomowego A ołowiu pochodzącego z minerałów promieniotwórczych, według *Soddy'ego*, *Hönigschmida*, *Richardsa*, *Baxtera*, *Maurycego Curie*.

Tablica I dotyczy minerałów różnego pochodzenia, które nie zawierają wcale Th lub zawierają go w bardzo małej ilości: dotąd zostały zbadane minerały tlenku uranowego, niekrystaliczne blendy smoliste lub krystaliczne (uraninity, bröggerity, kleweity itp.), niektóre karnotyty oraz tzw. kolm szwedzki, substancja węglista, zawierająca uran.

TABLICA I

| | |
|--|--------------|
| Jachymów, blenda smolista. | $A = 206,41$ |
| Jachymów, blenda smolista. | $A = 206,57$ |
| Kornwalia, Anglia, blenda smolista. . . | $A = 206,86$ |
| Katanga, Kongo, blenda smolista. . . | $A = 206,03$ |
| Karolina Północna (St. Zj.) uraninit. . | $A = 206,40$ |
| Morogoro (Afryka), uraninit. | $A = 206,35$ |
| Norwegia, bröggerit | $A = 206,06$ |
| Norwegia, bröggerit | $A = 206,12$ |
| Norwegia, kleweit | $A = 206,08$ |
| Norwegia, kleweit | $A = 206,17$ |
| Dakota Południowa (St. Zj. A.), uraninit | $A = 206,07$ |
| Kolorado (St. Zj. A.), karnotyt. . . . | $A = 206,59$ |
| Kolorado (St. Zj. A.), karnotyt. . . . | $A = 207,00$ |
| Australia, karnotyt | $A = 206,34$ |
| Szwecja, karnotyt kolm. | $A = 206,01$ |

Z tej tablicy wynika, że ołów uranowy posiada istotnie ciężar atomowy mniejszy od ciężaru atomowego zwykłego ołowiu. Najmniejsza otrzymana wartość 206,01 jest zgodna z przewidywaniami teoretycznymi. Na tej podstawie sądzimy, że minerały, których ciężar atomowy przekracza tę wartość, zawierają mieszaninę zwykłego ołowiu i ołowiu uranowego.

Tablica II zawiera wyniki analiz minerałów torowych z bardzo małą domieszką uranu; dotąd zbadano tylko niewielką liczbę tych minerałów, które są bardzo rzadkie.

TABLICA II

| | Toryt z Brevig (Norwegia) | Toryt z Cejlonu |
|--------------------------|----------------------------|-----------------|
| Zawartość | <i>U</i> 0,45% | 1,62% |
| — | <i>Th</i> 30,10% | 54,36% |
| — | <i>Pb</i> 0,35% | 0,36% |
| Ciężar atomowy <i>Pb</i> | 207,90 | 207,77 |

Te ciężary atomowe, większe od ciężaru atomowego zwykłego ołowiu, różnią się nieznacznie od wartości teoretycznych, obliczonych na podstawie stosunku *Th/U*, wynoszącego 67 w przypadku torytu z Brevig i 34 w przypadku torytu z Cejlonu.

Tablica III dotyczy trzech próbek torianitu, zawierającego *Th* i *U* w wielkościach porównywalnych.

TABLICA III

| | <i>Th</i> % | <i>U</i> % | <i>Pb</i> % | ciężar atomowy <i>Pb</i> |
|--------------------|-------------|------------|-------------|--------------------------|
| Torianit | 57,0 | 26,8 | 3,5 | 206,83 |
| — | 62,7 | 20,2 | 3,1 | 206,90 |
| — | 68,9 | 11,8 | 2,3 | 207,21 |

Te liczby dowodzą w zgodności z przewidywaniami teoretycznymi, że ciężar atomowy wzrasta wraz ze stosunkiem *Th/U*. Dochodzimy do wniosku, że ołów zawarty w minerałach promieniotwórczych jest to albo ołów uranowy, albo mieszanina ołowiu uranowego i ołowiu torowego z możliwą domieszką zwykłego ołowiu.

§ 141. Wiek minerałów.

Obecność ołowiu i helu w minerałach promieniotwórczych pozwala oznaczyć wiek tych minerałów oraz skał lub gleb, w których one się znajdują w przypadku, gdy mamy do czynienia z minerałem, który od chwili swego utworzenia nie uległ żadnym zmianom spowodowanym przez zewnętrzne czynniki i w chwili powstania nie zawierał ani ołowiu, ani helu. Hel wytworzony w minerałach nie wydziela się na ogół na zewnątrz, ta okluzja jest tym doskonalsza im substancja jest bardziej ściśła, nie mamy jednak nigdy pewności czy całkowita ilość helu zo-

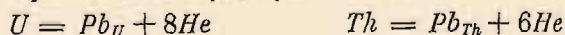
stała zachowana. Metoda oparta na powstawaniu ołowiu jest pewniejsza. I w tym przypadku jednak istnieją wątpliwości; nie zawsze jest rzeczą możliwą ocenić prawdopodobieństwo wymiany między minerałem i otaczającym go środowiskiem, wymiany, która mogła odbyć się w mniej lub więcej dalekiej przeszłości i dotyczyć uranu, toru lub ołowiu, tj. składników mających największe znaczenie w zagadnieniu określania wieku. Największe zaufanie wzbudzają wyniki otrzymane z minerałami dobrze wykrystalizowanymi; i w tym przypadku jednak mogły zajść zmiany wewnętrzne z zachowaniem niezmiennionej formy zewnętrznej. Dla oznaczenia wieku minerału konieczna jest znajomość zawartości uranu, toru i ołowiu, oraz ciężaru atomowego A tego ostatniego pierwiastka.

Okresy U i Th wynoszą $4,4 \cdot 10^9$ i $1,8 \cdot 10^{10}$ lat. W ciągu $500 \cdot 10^6$ lat, co odpowiada wiekowi starego minerału, ulega zanikowi 7,5% początkowej ilości U i 2% ilości Th . Ponieważ obliczenia wieku są obarczone błędami różnego rodzaju, przeto rozumiemy w pierwszym przybliżeniu tak, jak gdyby szybkość powstawania ołowiu była w ciągu całego czasu jego istnienia niezmienna i równa szybkości w chwili obecnej. Ograniczymy się do podania wzorów obliczonych w ten sposób; można łatwo dokonać poprawek wynikających ze zmian zawartości U i Th od chwili utworzenia minerału aż do chwili obecnej.

W minerałach, których wiek jest większy od 10^6 lat i które nie doznały żadnych zmian zewnętrznych, mamy do czynienia z równowagą pomiędzy substancjami macierzystymi i ich pochodnymi, których zawartości są zresztą bardzo małe w porównaniu z zawartością uranu i toru (por. § 62). Ponieważ nagromadzają się tylko nieaktywne pierwiastki Pb i He , przeto prawo ich narastania, wynikające z teorii przemian promieniotwórczych, ma następującą prostą postać:

$$N_n = N_{n,0}(1 - e^{-\lambda_n t}),$$

gdzie N_n jest to liczba atomów nieaktywnego pierwiastka pochodnego w chwili t , $N_{n,0}$ — początkowa liczba atomów substancji macierzystej, λ_n — jej stała zaniku. Zachowując tylko pierwszy wyraz rozwinięcia $e^{-\lambda_n t}$ otrzymujemy $N_n = \lambda_n t N_{n,0}$. Przemianę uranu i toru na ołów i hel możemy opisać za pomocą następujących wzorów:



$$\begin{array}{ll} \text{Kładąc} & U = 238; Pb_U = 206 \quad \lambda_U = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1} \\ & Th = 232; Pb_{Th} = 208 \quad \lambda_{Th} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ lat}^{-1} \end{array}$$

znajdujemy, że ilości ołowiu wytworzone w ciągu roku wynoszą:

$$\begin{aligned} q &= \frac{206}{238} 1,6 \cdot 10^{-10} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ g na 1 g } U \\ q' &= \frac{208}{232} 4 \cdot 10^{-11} = 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ g na 1 g } Th \end{aligned}$$

objętości zaś helu utworzonego w ciągu roku:

$$u = \frac{8.1,6 \cdot 10^{-10}}{238} \quad 22,4 \cdot 10^6 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ na } 1 \text{ g } U$$

$$u' = \frac{6.4 \cdot 10^{-11}}{232} \quad 22,4 \cdot 10^6 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ na } 1 \text{ g } Th$$

($22,4 \cdot 10^6 \text{ mm}^3$ jest to objętość jednej gramodrobiny gazu w normalnych warunkach).

Jeżeli Pb jest to całkowita ilość ołowiu znalezionej w mineralu zawierającym ilość U uranu i ilość Th toru, to wiek t minerału wyraża się wzorem:

$$t = C \cdot Pb / (U + K \cdot Th).$$

Posługując się podanymi poprzednio danymi liczbowymi znajdujemy $C = 7200$, $K = 0,26$; wiek wyraża się wówczas w milionach lat. Wartości tych współczynników podane przez różnych autorów są zależne od obranych stałych zaniku. Niepewność dotyczy tylko współczynnika K , jedynej wielkości zawierającej stałą zaniku toru, która nie jest tak dobrze znana jak stała uranu.

Podobny wzór dotyczący helu jest następujący:

$$t = C' \cdot He / (U + K \cdot Th) \text{ milionów lat,}$$

gdzie $C' = 8300$ i $K' = 0,19$.

Jeżeli różne próbki minerałów promieniotwórczych, należące do tej samej formacji geologicznej, dają jednakowy stosunek $R = Pb / (U + K \cdot Th)$, to można z dużym prawdopodobieństwem przyjąć, że wiek obliczony na podstawie tego stosunku jest to wspólny wiek minerałów i formacji geologicznej, i że całkowita ilość ołowiu jest pochodzenia promieniotwórczego. Dla ostatecznej kontroli posługujemy się oznaczeniem ciężaru atomowego.

Zostało stwierdzone, że stosunek R zachowuje w przybliżeniu niezmienną wartość w przypadku szeregu minerałów, zwłaszcza takich, które zawierają bardzo mało toru i w których znajduje się prawie wyłącznie ołów uranowy. Minerały obfite w tor i ubogie w uran spotykają się rzadziej w stanie niezmiennym i są bardziej narażone na utratę ołowiu wskutek działania czynników zewnętrznych. Najstarsze zbadane minerały zawierały głównie ołów uranowy. Podajemy kilka przykładów oznaczeń dokonanych przez *Holmesa*, *Lawsona* i *G. Kirscha*. W obliczeniu ich wieku wzięto pod uwagę zanik U .

1° Szereg kleweitów z Norwegii (Arendal i okolice). Domniemana epoka utworzenia — prekambryjska,

| $U\%$ | $Th\%$ | $Pb\%$ | R |
|----------|--------|----------|----------------|
| 54 do 66 | 3 do 6 | 10 do 11 | 0,163 do 0,184 |

Najmniejsza i zarazem najpewniejsza wartość R prowadzi do wartości $1100 \cdot 10^6 \text{ lat}$ jako wieku formacji.

2° Szereg bröggeritów z Norwegii (Raade i Moss), kryształy wrośnięte w żyły pegmatytu. Domniemana epoka utworzenia — prekambryjska.

| <i>U</i> % | <i>Th</i> % | <i>Pb</i> % | <i>R</i> |
|------------|-------------|-------------|--------------|
| 48 do 75 | 10 do 0,1 | 6 do 9 | 0,11 do 0,15 |

Często spotykana wartość $R = 0,13$ daje $900 \cdot 10^6 \text{ lat}$ jako wiek minerałów.

3° Minerale z Afryki: uraninit z Morogoro i blenda smolista z Katangi.

| <i>U</i> % | <i>Th</i> % | <i>Pb</i> % | <i>R</i> |
|------------|---------------|-------------|----------------|
| 70 do 80 | znikoma ilość | 6 do 7 | 0,083 do 0,094 |

Wartość $R = 0,08$ odpowiada wiekowi około $600 \cdot 10^6 \text{ lat}$ (koniec prekambrium). Znacznie większa zawartość ołowiu w minerałach przeobrażonych, towarzyszących blendzie smolistej z Katangi (kiurit, kasolit itp.) świadczy tylko o metamorfozie tych minerałów i nie uprawnia do żadnych wniosków dotyczących wieku.

4° Blenda smolista z Jachymowa. Stosunek R waha się od 0,02 do 0,07. Na podstawie wartości ciężaru atomowego wnosimy o przeniknięciu do minerałów zwykłego ołowiu, pochodzącego z sąsiednich galen. Przyjmując wartość $R = 0,03$ na część R zależną od ołowiu uranowego znajdujemy, że wiek tej blendy powinien wynosić około $200 \cdot 10^6 \text{ lat}$. Spośród jeszcze młodszych minerałów należy wymienić karnotyt z Kolorado, dający stosunek $Pb/U < 0,01$, i różne autunty z jeszcze mniejszą zawartością ołowiu.

5° Uraninit z Południowej Dakoty (St. Zj. A.), zawierający ołów uranowy, znajdujący w postaci kryształów wrośniętych w pegmatyt. Stosunek $R = 0,226$ prowadzi do wartości wieku $1500 \cdot 10^6$ (epoka archaiczna).

6° Seria torianitów z Ceylonu. Kryształy wrośnięte w pegmatyt, zawierające więcej Th niż U w postaci tlenków ThO_2 i UO_3 , zastępujących się wzajemnie na podstawie izomorfizmu.

| <i>U</i> % | <i>Th</i> % | <i>Pb</i> % | <i>R</i> |
|------------|-------------|-------------|--------------|
| 10 do 30 | 50 do 70 | 1,8 do 3,5 | 0,06 do 0,08 |

wiek 450 do $600 \cdot 10^6 \text{ lat}$.

7° Szereg minerałów z Norwegii (Brevig), mianowicie niektóre toryty oraz minerale zawierające niewiele U i Th (cyrkon, pirochlor, biotyt itd.); domniemana epoka powstania — średni dewon. Stosunek $R = 0,04$ do $0,05$, charakteryzujący niezmienione minerale należące do tej grupy, świadczy o wieku 300 do $400 \cdot 10^6 \text{ lat}$. Niektóre toryty i oranżyty tego samego pochodzenia dają znacznie mniejszy stosunek, co prawdopodobnie świadczy o utracie ołowiu. Jak się zdaje, zmiany tego rodzaju zachodzą ze szczególną łatwością w krzemianach Th zawierających małą ilość uranu.

W celu wyjaśnienia roli helu w zagadnieniu wieku minerału badano zarówno zawartość helu, jak i szybkość powstawania tego gazu w obecnej chwili (*Strutt*). Zawartość helu jest na ogół zbliżona do wartości obliczonej na podstawie ilości U , Th i Pb , jest jednak zawsze mniejsza

od tej wartości, różnica zaś jest tym większa, im minerał jest starszy. Niektóre uraniny stosunkowo niedawnego pochodzenia zawierają do 70% ilości teoretycznej, natomiast w starych minerałach ten stosunek wynosi niekiedy zaledwie kilka procentów. Metoda oznaczania wieku na podstawie zawartości helu jest zatem znacznie mniej pewna niż metoda oparta na ilości ołowiu. Natomiast oznaczanie małych ilości helu może być dokonane z większą dokładnością niż oznaczanie ołowiu.

Dla przykładu podajemy, że pewien samarskit zawierał około $1,5 \text{ cm}^3$ helu na gram minerału, tj. 15 cm^3 na gram uranu, co prowadzi do dosyć prawdopodobnej wartości wieku, wynoszącej około $100 \cdot 10^6 \text{ lat}$. Torianit zawiera około 10 cm^3 helu na gram; wiek wynikający z tych danych jest około 2 razy krótszy od wieku obliczonego na podstawie zawartości *U*, *Th* i *Pb*.

Minerały niepromieniotwórcze zawierają bardzo mało helu. Tak np. w kwarcu znajdujemy tylko $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ He}$ na gram.

Doświadczenia wykazały, że szybkość powstawania helu w roztworach minerałów promieniotwórczych jest zgodna z obliczeniami teoretycznymi. Do doświadczeń używano około 100 g minerału; z roztworu wypędzano rozpuszczone gazy i następnie przechowywano go w ciągu kilku miesięcy w zamkniętym naczyniu; utworzony hel był wprowadzany po oczyszczeniu do przyrządu, w którym mierzono jego objętość pod zmniejszonym ciśnieniem. Objętość ta jest rzędu wielkości $0,01 \text{ mm}^3$ na 100 g uranu i rok.

Z monazytu i torianitu można wydobyć całkowicie zawarty w nich hel drogą ogrzania minerału do 1000° .

Zaznaczymy wreszcie, że usiłowano oznaczyć wiek minerałów drogą porównywania natężeń halo pleochroicznych (§ 103) z halo otrzymywanymi doświadczalnie za pomocą znanych ilości substancji promieniotwórczych. Ta metoda jest jednak niepewna, ponieważ zachodzi możliwość odwrócenia zjawiska zabarwiania.

Oznaczanie długości trwania epok geologicznych za pomocą metod nauki o promieniotwórczości posiada wielkie znaczenie, ponieważ daje możliwość sprawdzania wyników, otrzymywanych poprzednio drogą badania grubości osadów lub zawartości soli w morzach. Wartości wieku otrzymane za pomocą opisanych tu metod są tego samego rzędu wielkości, co wartości przyjmowane dawniej, są jednak na ogół większe od tych ostatnich.

§ 142. Ołówie izotopowe.

Pierwiastki o typie ołowiu ($Z = 82$) stanowiły przedmiot licznych badań i odegrały wielką rolę w rozwoju pojęcia izotopii. W tej grupie znajdują się radiopierwiastki krótkotrwałe, mianowicie ciała *B*, jeden radiopierwiastek o stosunkowo długim życiu, mianowicie rad *D* (okres

około 22 lat), oraz kilka pierwiastków trwałych (RaG , AcD , ThD), wynikających z przemiany radiopierwiastków.

Ołów wydobywany z minerałów promieniotwórczych jest zawsze nieco aktywny, co się tłumaczy tym, że zawiera rad D oraz jego pochodne RaE i RaF (polon). Obecność RaD nie ma wpływu na ciężar atomowy, gdyż jego ilość jest zbyt mała. Ilości RaD , RaE i RaF , towarzyszące ołowiu, są proporcjonalne do zawartości uranu, natomiast stosunek ilości RaD do całkowitej ilości ołowiu jest zależny od wieku minerału i od przypadkowej obecności zwykłego ołowiu, którego ciężar atomowy jest niezależny od pochodzenia.

Izotopy ołowiu, różniące się ciężarem atomowym, posiadają jednakową *objętość atomową*, tj. stosunek ciężaru atomowego A do gęstości D . Ta ostatnia wielkość była oznaczana za pomocą metody piknometru w przypadku czystych, starannie odkutych próbek ołowiu z kleweitu ($A = 206,08$), z torytu ($A = 207,77$) i zwykłego ołowiu ($A = 207,20$). Znalezione, że stosunek A/D jest stały z dokładnością do 0,0002.

Bardzo staranne pomiary wykazały, że kryształy azotanu ołowiowego, utworzonego z różnych odmian ołowiu, posiadają dokładnie jednakowy współczynnik załamania, mianowicie $N = 1,7815$ w 20° . Rozpuszczalność drobinowa azotanu ołowiowego jest również stała i wynosi 1,7992 gramodrobin w 1000 g wody, w 25° ; rozpuszczalność wyrażona jako liczba gramów soli na 1000 g wody jest przeto proporcjonalna do ciężaru drobinowego. Gęstość nasyconego roztworu może być oznaczona z wielką dokładnością; toteż ta metoda została zastosowana do porównawczych oznaczeń ciężaru atomowego ołowiu, jak również i chloru.

Temperatury topnienia ołowiu oraz chlorku ołowiowego są niezależne od ciężaru atomowego. W miejscu spojenia dwóch drutów wyrobionych z różnych ołówów nie powstaje żadna siła termoelektryczna. Przewodnictwo elektryczne takich drutów jest jednakowe i nadprzewodnictwo pojawia się w tej samej temperaturze.

To zachowanie się izotopów ołowiu obok zupełnego podobieństwa własności chemicznych i elektrochemicznych dowodzi, że izotopowe atomy lub drobiny mogą zastępować się wzajemnie w wielkiej liczbie przypadków.

Dokonano bardzo licznych prób oddzielenia izotopów ołowiu; wynik był zawsze ujemny. Jedno z najbardziej interesujących doświadczeń tego rodzaju polegało na frakcjonowaniu kilograma azotanu ołowiowego ($A = 206,41$) (*Richards* i *Hull*); chociaż wykonano tysiąc krystalizacji, frakcje początkowa i końcowa nie różniły się ani ciężarem atomowym, ani koncentracją RaD .

Widma optyczne izotopów promieniotwórczych są również nieomal zupełnie identyczne; tak np. nie zdołano zauważyć żadnej różnicy pomiędzy widmem toru i widmem mieszaniny toru i jonu, zawierającej 30% Io .

W celu sprawdzenia tego wyniku w sposób bardzo dokładny porównywano widma izotopów ołowiu za pomocą metody interferencyjnej i zdolano ujawnić drobne różnice między długościami fali opowiadających sobie prążków. Tak np. w przypadku prążka $\lambda = 4058 \text{ \AA}$ znaleziono (Merton):

$$\begin{aligned} \lambda' - \lambda &= 0,005 \text{ \AA}, & \lambda & \text{ zwykły ołów,} \\ \lambda - \lambda'' &= 0,0022 \text{ \AA}, & \lambda' & \text{ ołów uranowy,} \\ & & \lambda'' & \text{ ołów torowy.} \end{aligned}$$

Rodzina uranowo-radowo-aktynowa

Stosunek ilości w stanie równowagi (wagowy).

| | Substancja | $T(\text{sek})$ | q'/q | |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | | | $Ra = 1$ | $UI = 1$ |
| 99,65% 0,35% | <i>UI</i> | $1,39 \cdot 10^{17}$ | | 1,00 |
| | <i>UX₁</i> | $2,12 \cdot 10^6$ | | $1,5 \cdot 10^{-11}$ |
| | <i>UX₂</i> | $6,84 \cdot 10^1$ | | $5 \cdot 10^{-16}$ |
| | <i>UZ</i> | $2,4 \cdot 10^4$ | | $6 \cdot 10^{-10}$ |
| | <i>UII</i> | $9,4 \cdot 10^{12}$ | | $6,7 \cdot 10^{-5}$ |
| 96% 99,96% 0,04% | <i>Io</i> | $2,6 \cdot 10^{12}$ | $5,27 \cdot 10^1$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| | <i>Ra</i> | $5,02 \cdot 10^{10}$ | 1,00. | $3,4 \cdot 10^{-7}$ |
| | <i>Rn</i> | $3,30 \cdot 10^5$ | $6,47 \cdot 10^{-6}$ | |
| | <i>RaA</i> | $1,83 \cdot 10^2$ | $3,52 \cdot 10^{-9}$ | |
| | <i>RaB</i> | $1,61 \cdot 10^3$ | $3,04 \cdot 10^{-8}$ | |
| | <i>RaC</i> | $1,18 \cdot 10^3$ | $2,23 \cdot 10^{-8}$ | |
| | <i>RaC'</i> | ok. 10^{-6} | $2 \cdot 10^{-19}$ | |
| | <i>RaC''</i> | $7,92 \cdot 10^1$ | $6 \cdot 10^{-13}$ | |
| | <i>RaD</i> | $6,94 \cdot 10^8$ | $1,26 \cdot 10^{-2}$ | |
| | <i>RaE</i> | $4,26 \cdot 10^5$ | $7,9 \cdot 10^{-6}$ | |
| | <i>Po = RaF</i> | $1,21 \cdot 10^7$ | $2,24 \cdot 10^{-4}$ | |
| 4% 0,32% 99,68% | <i>AcU</i> | $1,3 \cdot 10^{16}$ | | $3,8 \cdot 10^{-3}$ |
| | <i>UY</i> | $8,9 \cdot 10^4$ | | $2,6 \cdot 10^{-14}$ |
| | <i>Pa</i> | $1,01 \cdot 10^{12}$ | $8,3 \cdot 10^{-1}$ | |
| | <i>Ac</i> | $3,1 \cdot 10^8$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | |
| | <i>RAc</i> | $1,63 \cdot 10^6$ | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | |
| | <i>RcX</i> | $9,7 \cdot 10^5$ | $7,7 \cdot 10^{-7}$ | |
| | <i>An</i> | 3,92 | $3,0 \cdot 10^{-12}$ | |
| | <i>AcA</i> | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-15}$ | |
| | <i>AcB</i> | $2,16 \cdot 10^3$ | $1,6 \cdot 10^{-9}$ | |
| | <i>AcC</i> | $1,30 \cdot 10^2$ | $9,6 \cdot 10^{-11}$ | |
| | <i>AcC'</i> | ok. 10^{-3} | ok. $3 \cdot 10^{-18}$ | |
| | <i>AcC''</i> | $2,86 \cdot 10^2$ | $2,1 \cdot 10^{-10}$ | |

Rodzina toru

Stosunek ilości w stanie równowagi (wagowy).

| | Substancja | $T(\text{sek})$ | q'/q | |
|-----|------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | $Th = 1$ | $MTh = 1$ |
| | Th | $5,6 \cdot 10^{17}$ | 1,00 | $2,7 \cdot 10^9$ |
| | $MTh1$ | $2,1 \cdot 10^8$ | $3,68 \cdot 10^{-10}$ | 1,00 |
| | $MTh2$ | $2,21 \cdot 10^4$ | $3,88 \cdot 10^{-14}$ | $1,05 \cdot 10^{-4}$ |
| | RTh | $6,0 \cdot 10^7$ | $1,05 \cdot 10^{-10}$ | $2,86 \cdot 10^{-1}$ |
| | ThX | $3,14 \cdot 10^5$ | $5,41 \cdot 10^{-13}$ | $1,47 \cdot 10^{-3}$ |
| | Tn | $5,45 \cdot 10^1$ | $9,23 \cdot 10^{-17}$ | $2,50 \cdot 10^{-7}$ |
| | ThA | $1,40 \cdot 10^{-1}$ | $2,32 \cdot 10^{-19}$ | $6,31 \cdot 10^{-10}$ |
| | ThB | $3,82 \cdot 10^4$ | $6,23 \cdot 10^{-14}$ | $1,69 \cdot 10^{-4}$ |
| | ThC | $3,63 \cdot 10^3$ | $5,92 \cdot 10^{-15}$ | $1,61 \cdot 10^{-5}$ |
| 65% | ThC' | $< 10^{-6}$ | $< 10^{-24}$ | $< 3 \cdot 10^{-15}$ |
| 35% | ThC'' | $1,86 \cdot 10^2$ | $1,04 \cdot 10^{-18}$ | $2,83 \cdot 10^{-7}$ |

Inne prążki widma optycznego dają różnice tego samego rzędu wielkości. Natomiast nie znaleziono dotąd żadnych różnic pomiędzy widmami wielkiej częstości (serie L i M). Z rozważań teoretycznych wynika, że masa jądra powinna wywierać nieznaczny wpływ na częstość promieniowania, wysyłanego przez elektrony umieszczone na poziomach energetycznych atomu.

§ 143. Względna zawartość radiopierwiotwórców w minerałach.

Teoria przemian promieniotwórczych pozwala obliczyć ilość q' każdego pierwiastka pochodnego w równowadze z ilością q substancji macierzystej. W minerałach, które pozostały niezmiennione w ciągu dostatecznie długiego czasu, mamy z pewnością do czynienia ze stanem równowagi; w rodzinie uranowej potrzeba na to miliona lat, w rodzinie zaś torowej tylko stu lat.

W przypadku szeregu nierozgałęzionego możemy obliczyć q na podstawie zależności $q'/q = A'\lambda/A\lambda'$, gdzie A i A' są to ciężary atomowe, λ i λ' stałe zaniku pierwiastka macierzystego i pochodnego. Jeżeli w jakimś miejscu szeregu następuje rozgałęzienie, stałą λ' należy pomnożyć przez «stosunek rozgałęzienia», tj. ułamek całkowitej liczby atomów, wyrażający liczbę przemian należących do danej gałęzi. Zamiast stosunku stałych zaniku można posługiwać się odwrotnością stosunku okresów; mamy wówczas: $q'/q = A'T'/AT$. Na tablicy (str. 402 i 403) są podane wartości q'/q , gdzie q jest to ilość radu, uranu, toru lub mezo-

toru 1. Przyjęto, że stosunek rozgałęzienia na szereg aktywny i radowy wynosi 0,04, okres UI — $4,4 \cdot 10^9$ lat, okres zaś toru — $1,8 \cdot 10^{10}$ lat.

Tablica (p. wyżej, str. 402 i 403) pokazuje, że nawet najbogatsze minerały, utworzone w znacznej części z uranu lub toru, zawierają radiopierwiastki w stanie wielkiego niezmiernie rozcieńczenia.
