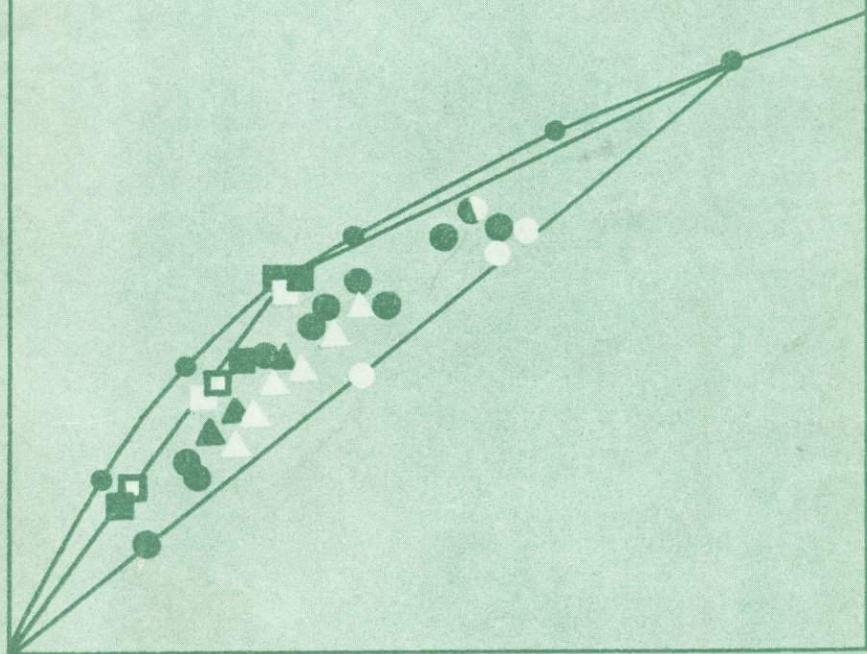


ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВОЗРАСТА В ГЕОЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО *НАУКА*

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Комиссия по определению абсолютного возраста
геологических формаций при ОГГГ АН СССР

3387
188С

ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВОЗРАСТА В ГЕОЛОГИИ



Издательство «Наука»
МОСКВА, 1979



Сборник посвящен важнейшим вопросам изотопной геохронологии. В нем подробно рассматриваются как геологические, так и экспериментальные аспекты этих методов. Большое место занимают статьи, посвященные уран-свинцовому методу датирования, в первую очередь использованию цирконов как одного из надежнейших U-Pb геохронометров. Приведены важнейшие минералогические характеристики цирконов, результаты их изучения с помощью микросонда, методы химического разложения цирконов и выделения урана и свинца. На примере Украинского кристаллического щита и Балтийского щита показаны результаты геохронологических исследований с использованием комплекса геохронологических методов.

Ответственный редактор
академик Ф.В. ЧУХРОВ

Е. Н. Бартницкий, Н. П. Щербак, Г. Д. Елисеева,
Ф. И. Котловская, И. М. Лесная, В. Д. Овсиенко

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ,
ПОЛУЧЕННЫХ K-Ar, Rb-Sr И U-Pb
МЕТОДАМИ ДЛЯ ОДНИХ И ТЕХ ЖЕ
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО ЩИТА**

Украинский щит в настоящее время – один из наиболее полно изученных в радиологическом отношении регионов. Пожалуй, ни для какого другого района в мире не получено столько изотопных дат, как для докембрия Украинского щита. И тем не менее существует еще большое количество “белых геохронологических пятен” вследствие исключительно плохой обнаженности, сложности геологического строения Украинского щита и неоднократного проявления в его пределах метаморфических, магматических и метасоматических процессов. Более того, даже для наиболее изученных в геохронологическом отношении районов щита по мере привлечения новых методов датирования и объектов изучения вскрываются новые особенности, заставляющие по-иному относиться к полученным ранее цифрам возраста и отвечающим им геологическим процессам.

В настоящей работе мы объясним целый ряд новых изотопных дат, полученных уран-торий-свинцовым, рубидий-стронциевым и калий-аргоновым методами для различных минералов и пород наиболее изученного в геохронологическом отношении района – западной части Украинского щита.

Как известно, в данном регионе Украинского щита выделено три серии метаморфических пород и соответственно три пространственно и генетически приуроченных к ним комплекса гранитоидов [1]. В предыдущие годы различными исследователями уран-торий-свинцовым и калий-аргоновым методами было получено большое количество цифр, позволивших лишь датировать процессы гранитизации всех трех серий метаморфических пород. На основании этих данных принято считать, что гранитоиды кировоградско-житомирского комплекса образовались 1800–1900, бердичевского – 2100–2300 и граниты росинского комплекса локально проявились более, чем 2500 млн. лет тому назад. Из метаморфических пород более или менее надежно были датированы только породы нижней серии, представленные пара- и ортогнейсами и мигматитами.

Все цифры, полученные уран-торий-свинцовым методом по ортиту, свинцово-изохронным – по аксессуарным минералам (циркон, сфен, апатит) и калий-аргоновым – по роговой обманке, лежат в пределах 2400–2700 млн. лет [1]. Определения изотопного возраста для аксессуарных минералов метаморфических пород средней (подольской) и верхней (тетеревской) серий не было. Поэтому на основании имевшихся данных с уверенностью можно говорить лишь

о верхних возрастных пределах гранитизации эффузивно-осадочных толщ. Для нижней серии этот рубеж составляет 2500, средней - 2100 и верхней - 1800 млн. лет. Тем не менее многие исследователи полагают, что накопление и преобразование эффузивно-осадочных толщ каждой серии осуществлялось последовательно и процессы седиментации и метаморфизма пород нижней серии происходили ~2500, средней - 2500-2100 и верхней - 2100-1800 млн. лет тому назад.

На XIX сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций мы докладывали о результатах определения изотопного состава свинца и количественных содержаний свинца и урана в биотитовых и гранато-биотитовых гнейсах подольской и тетеревской серии [2]. Полученные данные обработаны графически и представлены в двух системах координат на рис. 1 и 2. Изохроны I и II отвечают гранат-биотитовым гнейсам подольской серии, наблюдаемым в виде ксенолитов среди бердичевских гранитов, и биотитовым гнейсам тетеревской серии, наблюдаемым среди житомирских гранитов также в виде ксенолитов. Изохроны рис. 1 характеризуются уравнениями: $y = 0,2497x + 10,27$; $y = 0,2323x + 11,09$, и соответствующими цифрами возраста - 3180 и 3070 млн. лет.

Как отмечалось ранее, наблюдаемое на графике положение изохрон может быть обусловлено добавкой в процессе накопления исходных эффузивно-осадочных толщ заметных количеств более древнего обыкновенного свинца.

На рис. 2 приведены линейные зависимости для этих пород, рассчитанные по методу нормализованных (согласованных) разностей. Уравнения их имеют вид: $y = 0,02541x + 0,0560$ и $y = 0,03113x + 0,0034$, и получаемые линии пересекают конкордию в точках 3250 и 3060 млн. лет, которые в пределах погрешностей измерений полностью совпадают с цифрами, полученными свинцово-изохронным методом. Характер полученных зависимостей свидетельствует об отсутствии нарушений замкнутости рассматриваемых систем в отношении свинца и урана в течение всего времени их существования. Совсем недавно были получены изохронными и модельными методами цифры возраста 2800-3000 млн. лет [3] для метаморфических пород бугской и тетеревской серий.

В табл. 1 приведены данные по изотопному составу стронция и содержанию стронция и рубидия в гранато-биотитовых гнейсах подольской и в биотитовых и гранато-биотитовых гнейсах тетеревской серий. Эти результаты незначительно отличаются от приводившихся нами ранее [2]. Различие вызвано тем, что в данной таблице помещены результаты прямого измерения изотопного состава стронция, а не рассчитываемого при измерениях методом изотопного разбавления, а также проведением нормирования по отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. Кроме того, в табл. 1 помещены новые данные, полученные для биотитовых гнейсов тетеревской серии, наблюдаемых в виде ксенолитов среди коростышевских гранитов.

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

18

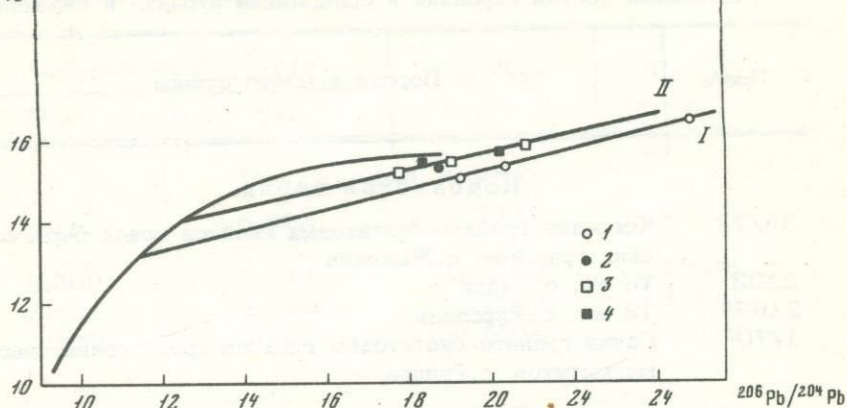


Рис. 1. Pb-Pb изохроны для гранат-биотитовых гнейсов подольской (I) и биотитовых гнейсов тетеревской (II) серий.

1 - ксенолиты гранат-биотитовых гнейсов среди бердичевских гранитов, 2 - ксенолиты гранат-биотитовых гнейсов среди гранатовых мигматитов, 3 - ксенолиты биотитовых гнейсов среди житомирских гранитов, 4 - гранат-биотитовые гнейсы тетеревской серии

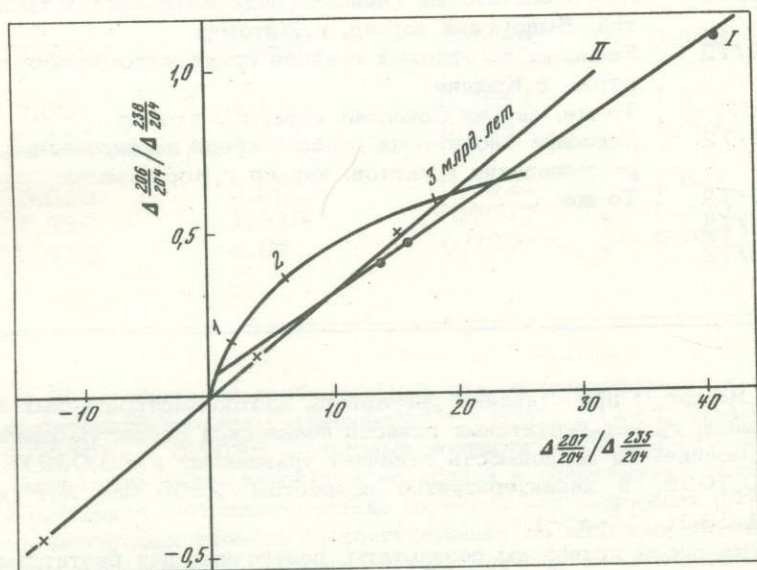


Рис. 2. Изохроны, полученные методом нормализованных разностей для гнейсов подольской (I) и тетеревской (II) серий

Таблица 1

Изотопный состав стронция и содержание рубидия и стронция в

Проба	Порода и место отбора
Подольская серия	
35/72	Ксенолит гранато-биотитовых гнейсов среди бердичевских гранитов, с.Жежелев
2103	То же, с.Райки
2107 ^a	То же, с.Мирополь
1/70 ^Г	Пачки гранато-биотитовых гнейсов среди гранатовых мигматитов, с.Грицев
Тетеревская серия	
10/72	Выходы гранато-биотитовых гнейсов, р.Тетерев, с.Рудня
10/74	То же
10/74 ^a	"
10/74 ^б	"
11/72	" р.Дубовик, с.Рудня
11/72 ^a	"
30/72	Пачка биотитовых гнейсов среди житомирских гранитов, Выдомский карьер, г.Житомир
29/72	Ксенолит биотитовых гнейсов среди житомирских гранитов, с.Крошня
2101	То же, карьер Соколова гора, г.Житомир
26/72	Ксенолит биотитовых гнейсов среди порфировидных коростышевских гранитов, карьер г.Коростышев
28/72	То же
26/73	"
28/73	"

На рис. 3 представлены результаты изотопно-стронциевых исследований гранат-биотитовых гнейсов подольской серии. Наблюдаемая прямолинейная зависимость отвечает уравнению: $y = 0,03316x + 0,7038$, и характеризуется возрастом 2350 млн. лет ($\lambda_{Rb}^{87} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ л}^{-1}$).

На рис. 4 приведены результаты, полученные для биотитовых гнейсов тетеревской серии, наблюдаемых в виде ксенолитов среди житомирских гранитов, и выходов гранат-биотитовых гнейсов этой же серии, встреченных по р.Тетереву и его притокам. Соответст-

метаморфических породах подольской и тетереvской серий

Содержание, 10^{-5} г/г		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (атомн.)
^{87}Rb	^{86}Sr		
Подольская серия			
2,187	6,922	0,7142	0,312
5,300	3,474	0,7559	1,508
3,459	2,340	0,7504	1,461
3,885	3,162	0,7438	1,215
Тетереvская серия			
1,670	3,744	0,7153	0,441
1,685	2,592	0,7210	0,642
1,009	3,740	0,7112	0,267
0,919	3,679	0,7097	0,247
1,470	3,119	0,7156	0,466
1,826	3,406	0,7190	0,530
4,600	1,436	0,7980	3,166
2,368	5,998	0,7159	0,390
7,000	4,148	0,7541	1,669
5,410	4,107	0,7446	1,302
8,029	3,901	0,7621	2,034
6,886	1,929	0,7977	3,529
3,475	3,591	0,7356	0,957

вующие Rb-Sr изохроны изображены на рис. 4 пунктирными линиями, характеризующимися уравнениями: $y = 0,02940x + 0,7048$; $y = 0,02702x + 0,7036$, и цифрами возраста 2085 и 1920 млн. лет. Вследствие очень небольших колебаний в содержаниях стронция и рубидия в изотопном составе стронция для различных проб гранат-биотитовых гнейсов соответствующая им изохрона отличается довольно высокими погрешностями. Поэтому мы объединили эти разновидности гнейсов, и полученная для них общая изохрона на рис. 4 соответствует уравнению $y = 0,03018x + 0,7027$ и цифре возраста 2140 млн. лет.

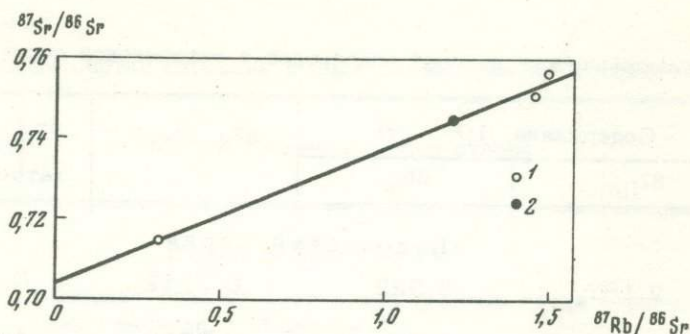


Рис. 3. Изохрона для гнейсов подольской серии

1 - ксенолиты гранато-биотитовых гнейсов среди бердичевских гранитов; 2 - гранат-биотитовые гнейсы подольской серии

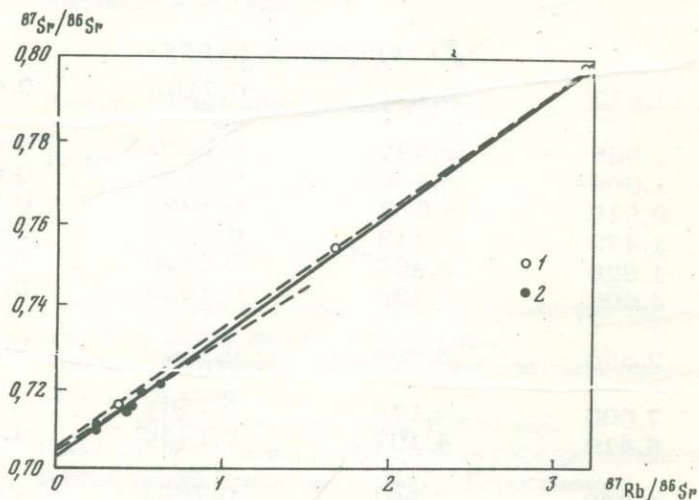


Рис. 4. Rb-Sr изохроны для гнейсов тетереvской серии

1 - ксенолиты биотитовых гнейсов среди житомирских гранитов, 2 - гранат-биотитовые гнейсы тетереvской серии

На рис. 5 представлены результаты для биотитовых гнейсов тетереvской серии, наблюдаемых в виде ксенолитов среди порфиоровидных коростышевских гранитов. Получаемая для них Rb-Sr изохрона отвечает уравнению: $y = 0,02404x + 0,7130$ и соответствует цифре возраста 1700 млн. лет. Для этих гнейсов характерно заметно повышенное по сравнению со всеми остальными значение первичного отношения $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$, что указывает на участие в формировании данной рубидий-стронциевой системы значительных количеств корового материала.

Для определения уран-торий-свинцовым методом изотопного возраста метаморфических пород подольской и тетереvской серий были

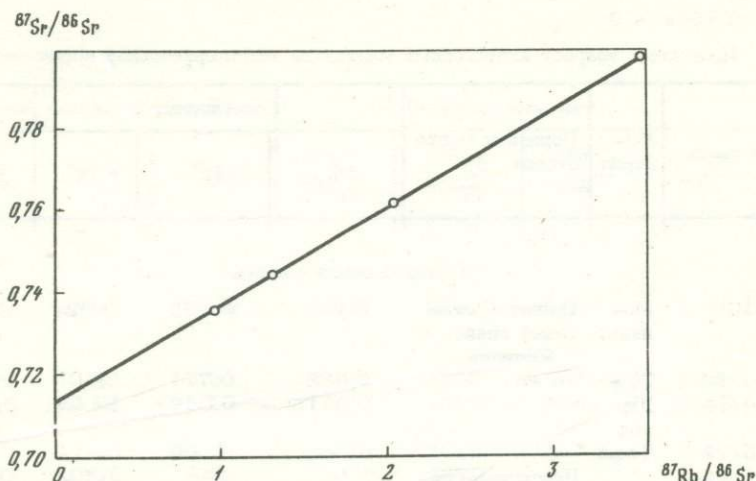


Рис. 5. Rb-Sr изохрона для гнейсов тетереvской серии, наблюдаемых в виде ксенолитов среди порфириовидных коростышевских гранитов

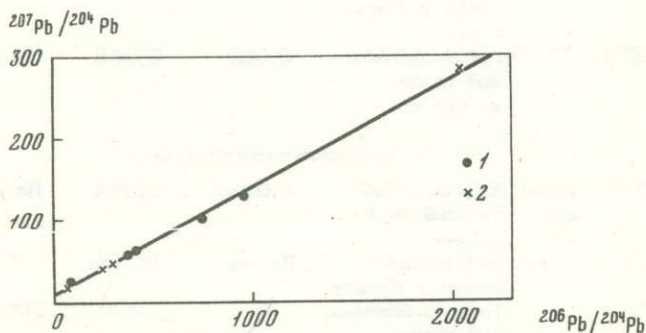


Рис. 6. Pb-Pb изохрона для цирконов метаморфических пород подольской (1) и тетереvской (2) серий

проведены изотопные исследования цирконов, выделенных из всех упомянутых выше разновидностей гнейсов. Изученные цирконы в большинстве случаев неоднородны, с признаками регенерации. Полученные результаты представлены в табл. 2. Видно, что все возрастные значения являются конкордантными и исключительно единообразными для цирконов всех гнейсов обеих рассматриваемых серий, несмотря на их гетерогенность. Такая же картина сохраняется и при графической обработке полученных данных. Свинцово-изотопные отношения для всех цирконов, выделенных из биотитовых и гранат-биотитовых гнейсов подольской и тетереvской серий, отвечают единой линейной зависимости вида: $y = 0,1295x + 12,00$, что соответствует возрасту 2090 млн. лет (рис. 6).

Таблица 2

Изотопный возраст аксессуарных минералов метаморфических пород подольской

№ пробы	Ми-нерал	Порода и место отбора	Содержание, %			
			Pb	U	Th	²⁰⁴ Pb
Подольская серия						
2100	Мо-нацит	Гранат-биоти-товый гнейс, с. Жежелев	0,670	0,458	5,02	0,005
84/74	То же	То же	0,633	0,771	3,00	0,228
84/74	Цир-кон	"	0,0315	0,0492	Не опр.	0,616
35/72	То же	"	Не опр.	Не опр.	"	0,109
36/72	"	Пироксено-гранато-биотитовый гнейс, с. Стрижевка	"	"	"	0,083
37/72	"	Пироксеновый гнейс, с. Могилевка	"	"	"	0,163
2099 ^a	"	Гранат-биотитовый гнейс, с. Крутнев	0,015	0,036	0,018	0,187
Тетеревская серия						
7135	Цир-кон	Амфиболо-биотитовый гнейс, с. Ерки	0,0285	0,054	Не опр.	0,039
29/72	То же	Биотитовый гнейс, с. Крошня	Не опр.	Не опр.	"	0,176
10/72	"	Гранато-биотитовый гнейс, с. Рудня	"	"	"	0,270
9304/1	"	Амфиболит, с. Кочеров	"	"	"	0,070
28/72	"	Биотитовый гнейс, с. Коростышев	"	"	"	0,565

На рис. 7 и 8 в соответствующих системах координат приведены результаты графической обработки изотопных данных для моноцитов, выделенных из коростышевских гранитов. Полученные линейные зависимости отвечают уравнениям: $y = 0,1116x + 13,67$; $y = 0,6078x + 0,030$ и характеризуются значениями возраста 1825 и 1810 млн. лет.

В табл. 3 представлены результаты, полученные по изотопному составу свинца для бердичевских и житомирских гранитов. Эти свин-

и тетеревской серий

Изотопный состав свинца, %			Возраст, млн. лет			
^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$
Подольская серия						
23,00	2,82	74,18	2150	2030	2140	2090
37,34	7,92	54,51	2140	2150	1830	1980
56,00	15,28	28,10	-	2090	1940	2010
78,21	11,25	10,43	-	2080	-	-
79,40	10,98	9,53	-	2070	-	-
67,17	10,53	22,14	-	2070	-	-
70,26	11,76	17,79	2110	2180	1840	2010
Тетеревская серия						
79,86	10,89	9,21	-	2130	2570	2340
52,88	9,03	37,92	-	2090	-	-
67,22	11,62	20,89	-	1970	-	-
85,07	11,58	3,28	-	2070	-	-
44,22	13,35	41,87	-	2260	-	-

цово-изотопные отношения ложатся на одну и ту же изохрону, уравнение которой $y = 0,1152x + 13,61$ - соответствует цифре возраста 1885 млн. лет (рис. 9).

Все рассмотренные изотопные даты, а также полученные ранее для монацитов бердичевских и житомирских гранитов уран-торий-свинцовым и изохронными методами [4] и калий-аргоновым методом по биотитам для рассматриваемых кристаллических пород западной части Украинского щита [1], сведены в табл. 4.

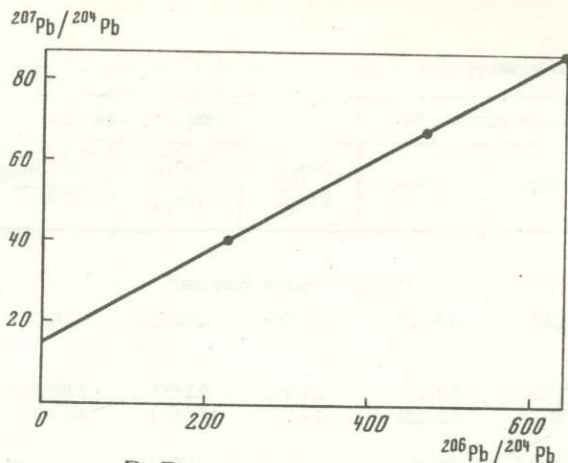


Рис. 7. Pb-Pb изохрона для монацитов из коростышевских гранитов

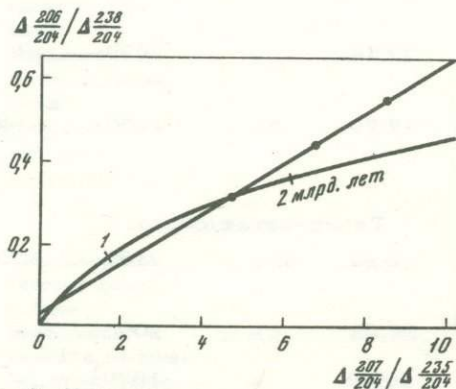


Рис. 8. Изохрона, полученная методом нормализованных разностей для монацитов из коростышевских гранитов

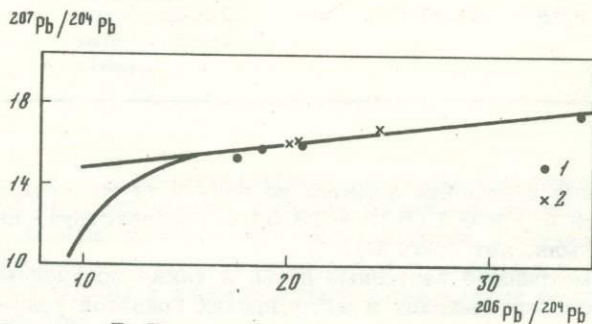


Рис. 9. Pb-Pb изохрона для бердичивских (1) и житомирских (2) гранитов

Таблица 3

Изотопный состав свинца в бердичевских и житомирских гранитах

Пробы	Порода и место отбора	Изотопный состав свинца $^{204}\text{Pb} = 1$		
		^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
1270	Бердичевский гранит, карьер с. Жежелев	17,63	15,43	39,28
1271	То же	34,44	17,49	52,40
1272	"	18,84	15,81	40,38
1273	"	20,72	16,01	38,90
1275	Житомирский гранит, серый, равнотернозер- нистый, карьер с. Кро- шня	20,18	15,89	41,86
1276	То же	20,66	16,16	42,29
1277	"	24,55	16,57	48,01

Наиболее древние цифры возраста порядка 3–3,2 млрд. лет, полученные уран–свинцовыми изохронными методами для валовых проб парагнейсов подольской и тетеревской серий, пока не могут быть интерпретированы однозначно. Возможно, что получаемый возрастной рубеж ~3 млрд. лет относится ко времени первичной кристаллизации исходного материала, послужившего источником образования древних осадочных пород, которые при последующих изменениях оставались закрытыми системами в отношении урана и свинца. О принципиальной возможности существования такой единой древней эффузивно–осадочной толщи, служившей областью сноса для всех трех серий метаморфических пород, говорит и отсутствие несогласий между ними. В этом случае полученную цифру можно рассматривать как нижний возрастной предел процесса осадконакопления.

Альтернативная интерпретация заключается в том, что полученные цифры порядка 3 млрд. лет отражают время завершения процесса формирования древней осадочной толщи и становления ее как исходной уран–свинцовой системы. В этом случае рассматриваемые цифры должны приниматься как верхний возрастной предел процесса осадконакопления. Ответ на поставленный вопрос, на наш взгляд, может дать только определение возраста ортопород рассматриваемых серий уран–торий–свинцовым методом.

Следующим фиксируемым возрастным рубежом является цифра 2350 млн. лет, полученная рубидий–стронциевым изохронным методом по породе в целом для гранат–биотитовых гнейсов подольской серии. Эта цифра характеризует время метаморфизма и начала гра-

Таблица 4

Сводная таблица изотопных возрастов

Минерал, порода	Метод	Метаморфические породы	
		Подольская серия	Тетеревская серия
		Гранато- биотито- вые гней- сы	Ксенолиты би- титовых гнейсов среди житомир- ских гранитов
Порода	Pb-Pb изохронный	3180	3070
Порода	Нормализованных разностей	3250	3060
Порода	Rb-Sr изохронный	2350	2140
Монацит	U-Th-Pb	2150(?)	Не опр.
Монацит	Pb-Pb изохронный	Не опр.	-
Монацит	Нормализованных разностей	-	-
Циркон	U-Th-Pb	1950-2100	1950-2100
Циркон	Pb-Pb изохронный		2090
Биотит	K-Ar	1350-1800	1600-1850

нитизации, приведшей в конечном итоге к образованию бердичевских гранитов. Аналогичный процесс, только несколько позже, видимо, происходил и в области распространения биотитовых и гранат-биотитовых гнейсов тетеревской серии. Время его проявления также определяется рубидий-стронциевым изохронным методом и отвечает цифре 2140 млн. лет. Продуктом гранитизации этих пород явились граниты кировоградско-житомирского комплекса.

Цифры, получаемые уран-торий-свинцовым и изохронными методами по аксессуарным минералам, отвечают времени образования этих минералов. Наиболее неожиданными оказались здесь результаты для цирконов метаморфических пород. Одинаковые цифры возраста цирконов получены не только для рассматривавшихся в настоящей работе гнейсов, но и для других метаморфических пород подольской и тетеревской серий. Все цирконы, выделенные из этих

Метаморфические породы		Гранитоиды		
Тетеревская серия		Бердичевские граниты и гранатовые мигматиты	Кировоградско-житомирский комплекс	
Ксенолиты биотитовых гнейсов среди коростышевских гранитов			Равномерно-зернистые граниты	Порфирировидные граниты
Не опр.		1885	Не опр.	
Не опр.		Не опр.	Не опр.	
1700		-	-	
Не опр.		1900-2300	1800-1950	1700-2100
-		2070	1835	1825
-		2030	1830	1810
2260(?)		2000-2400	Не опр.	Не опр.
		2070	-	-
1600-1850		1400-1850	1600-1850	1500-1750

пород, характеризуются одними и теми же цифрами возраста независимо от того, претерпели ли они более ранние или более поздние (как, например, в случае ксенолитов биотитовых гнейсов среди коростышевских гранитов) воздействия наложенных процессов. К сожалению, пока оказалось невозможным получить цифры возраста для цирконов житомирских и коростышевских гранитов вследствие крайне низкого содержания цирконов в этих гранитах. Приблизительно к этому же времени относится и образование монацитов в бердичевских гранитах. Время проявления этого процесса совершенно четко определяется изохронными методами.

Можно полагать, что цифра возраста 2090 млн. лет, полученная для цирконов метаморфических пород, отвечает прогрессивному этапу эпидот-амфиболовой фации метаморфизма пород тетеревской серии и регрессивной стадии метаморфизма пород подольской серии.

Необходимо отметить, что эти процессы протекали без нарушения замкнутости метаморфических пород в отношении урана и свинца, т.е. последние лишь перераспределялись между вновь образующимися минеральными фазами. Регрессивный метаморфизм пород подольской серии синхронен с завершающей стадией их гранитизации, приведшей к регенерации цирконов, образовавшихся во время прогрессивного этапа метаморфизма. Ранее мы уже отмечали эту важнейшую закономерность в последовательности геологических событий — региональный метаморфизм вышележащей толщи и гранитизация подстилающей — синхронны [2].

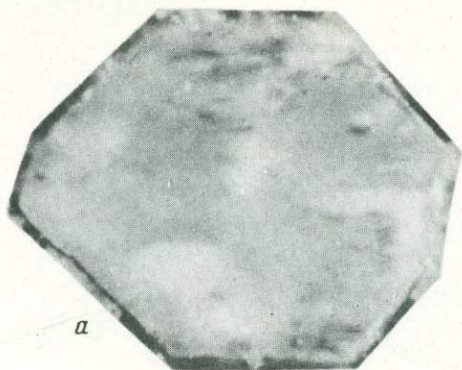
Цифровые значения возраста, полученные изохронными методами по валовым пробам бердичевских и житомирских гранитов и по монацитам житомирских и коростышевских гранитов отвечают, видимо, завершающему этапу процесса гранитизации.

Порфирировидные граниты, по-видимому, образовались в результате наложенного щелочного метасоматоза по равномернозернистым гранитам, проявившегося локально. Время протекания этого процесса определяется на основе рубидий-стронциевого изохронного датирования биотитовых гнейсов тетеревской серии, наблюдаемых в виде ксенолитов среди порфирировидных коростышевских гранитов, и отвечает цифре 1700 млн. лет. Этому же процессу в какой-то степени отвечают и цифры возраста, полученные калий-аргоновым методом по биотитам. Однако они имеют значительный разброс, обусловленный, с одной стороны, наличием реликтовых биотитов, а с другой — влиянием в рассматриваемом регионе более молодых наложенных процессов о чем, например, свидетельствует проявление даек основного магматизма, приуроченных к разломам и датированных калий-аргоновым и рубидий-стронциевым методом в ~1500 млн. лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шербак Н.П. Петрология и геохронология докембрия западной части Украинского щита. Киев: Наукова Думка, 1975.
2. Шербак Н.П., Бартницкий Е.Н., Левковская Н.Ю., Лесная И.М., Котловская Ф.И. Временная последовательность геологических процессов в докембрии западной части Украинского щита. — В кн.: Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленения Кавказско-Карпатской системы. XIX. М.: Наука, 1977.
3. Дашкова А.Д., Искандерова А.Д., Павлов М.Г. Новые данные по геохронологии древних толщ юго-западной части Украинского щита. — В кн.: Определение абсолютного возраста рудных месторождений, стр.123-127. М.: Наука, 1976.
4. Шербак Н.П., Бартницкий Е.Н., Орта В.И. Возрастные соотношения гранитов Вольно-Подолии и Среднего Приднепровья Украинского Щита. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 11.

Рис. 1, а, б; 2а-и; 3, а-ж; 5, а-в; 6, а-ж; 7, а-з; 8, а, б; 10, а-г.
 К статье А.А. Краснобаева



а

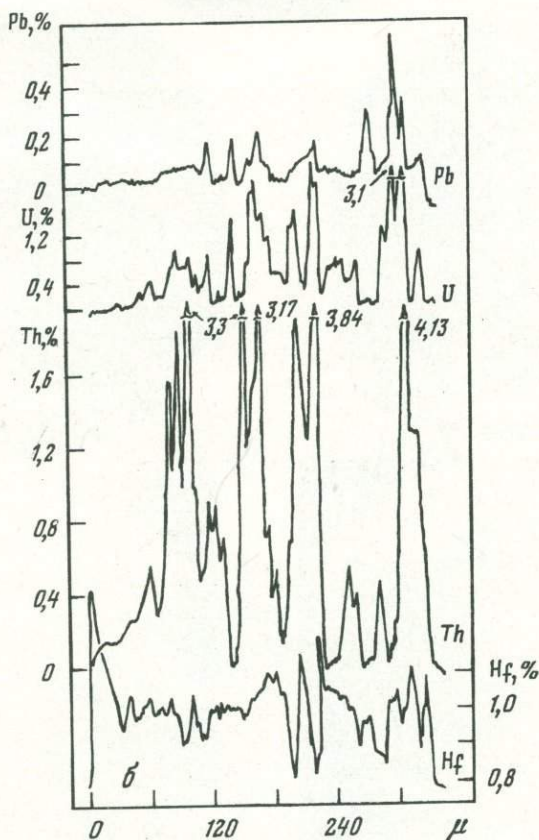
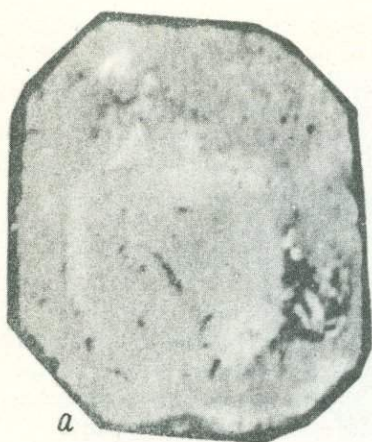
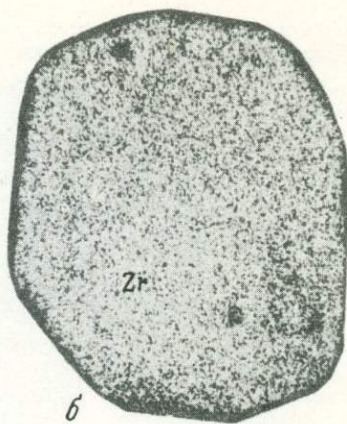


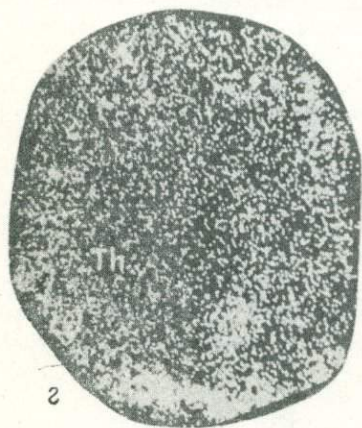
Рис. 1. Оптическая (а) и геохимическая (б) гетерогенность цирконов из щелочных гранитов Мугоджар. Здесь и далее — запись сделана на микроанализаторе. Цифры — содержание в %. Увел. 100–200



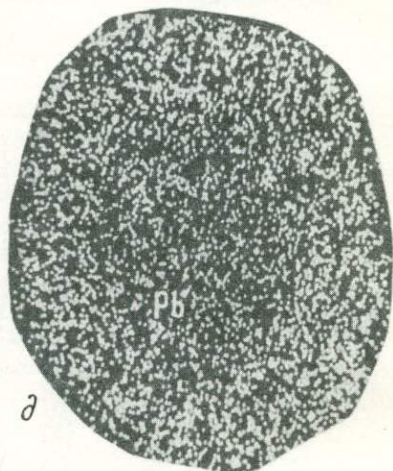
a



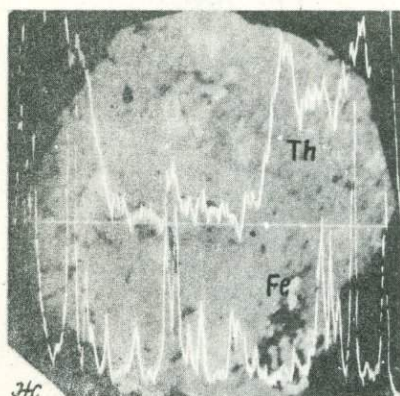
б



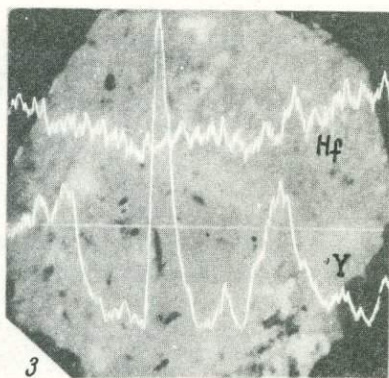
в



г

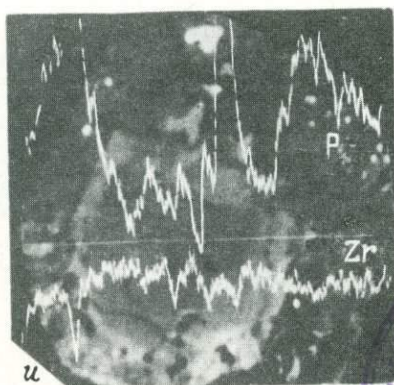
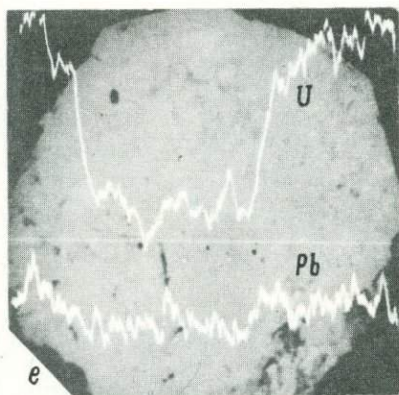
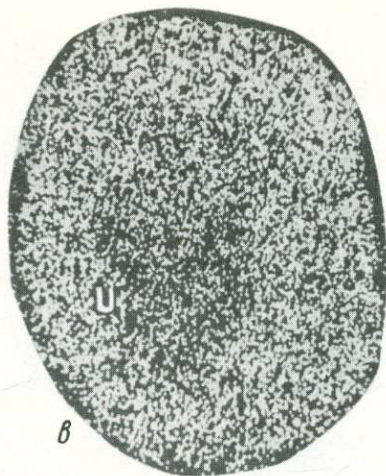


ж



з

Рис. 2. Оптическая и геохимическая гетерогенность цирконов из гранитов Мугоджар (обр. 2). Здесь и далее объяснения в тексте



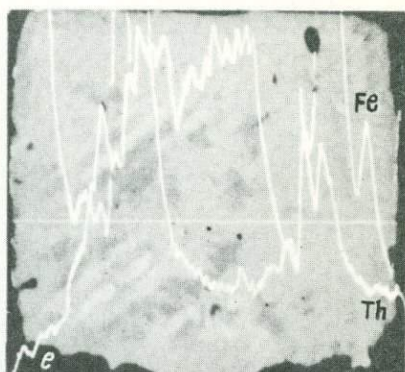
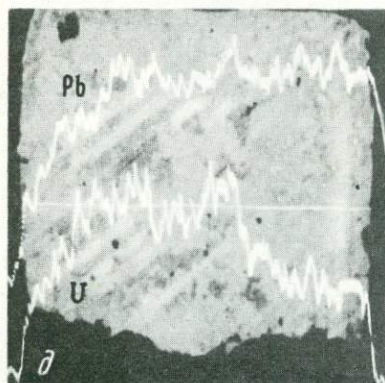
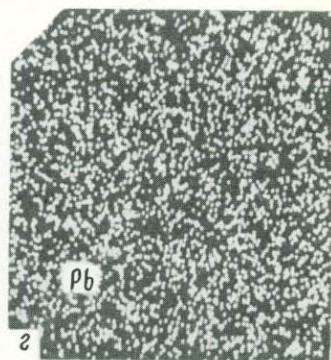
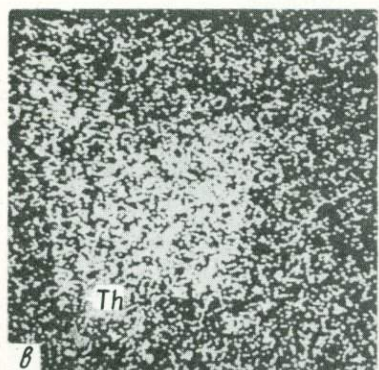
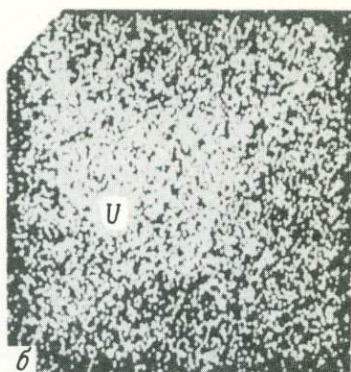
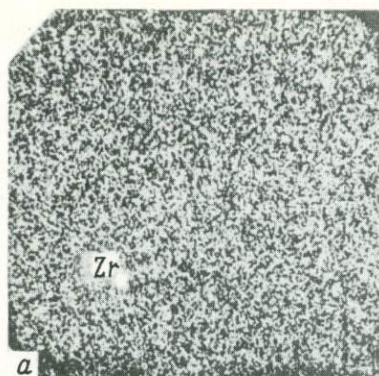
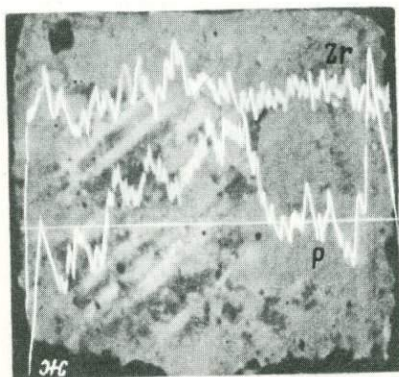
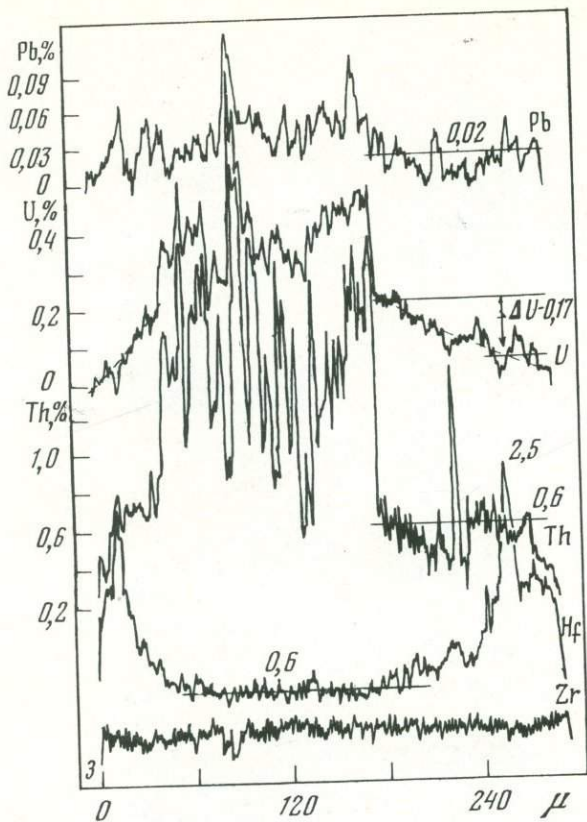


Рис. 3. Оптическая и геохимическая гетерогенность цирконов из гранитов Мугоджар (обр. 3).



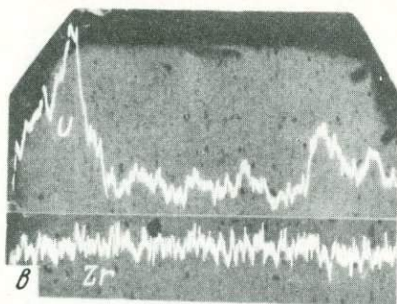
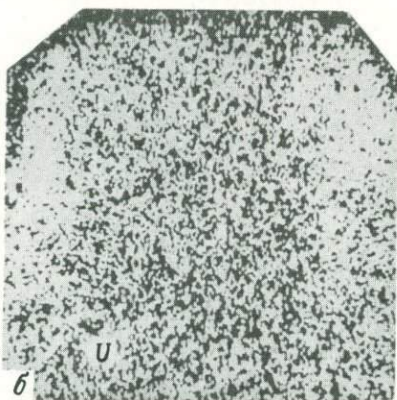
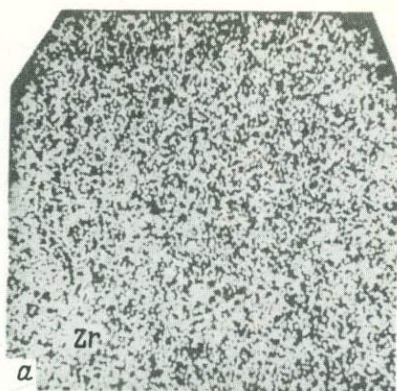


Рис. 5. Геохимическая гетерогенность искусственного циркона, активированного ураном

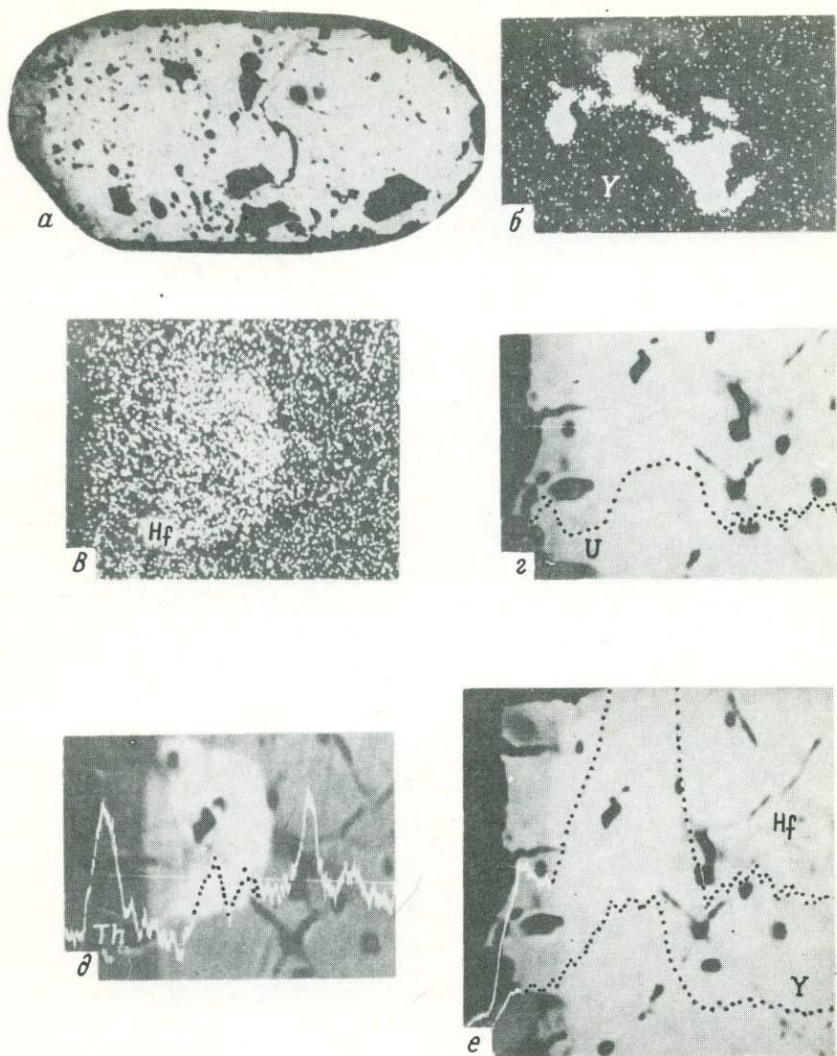
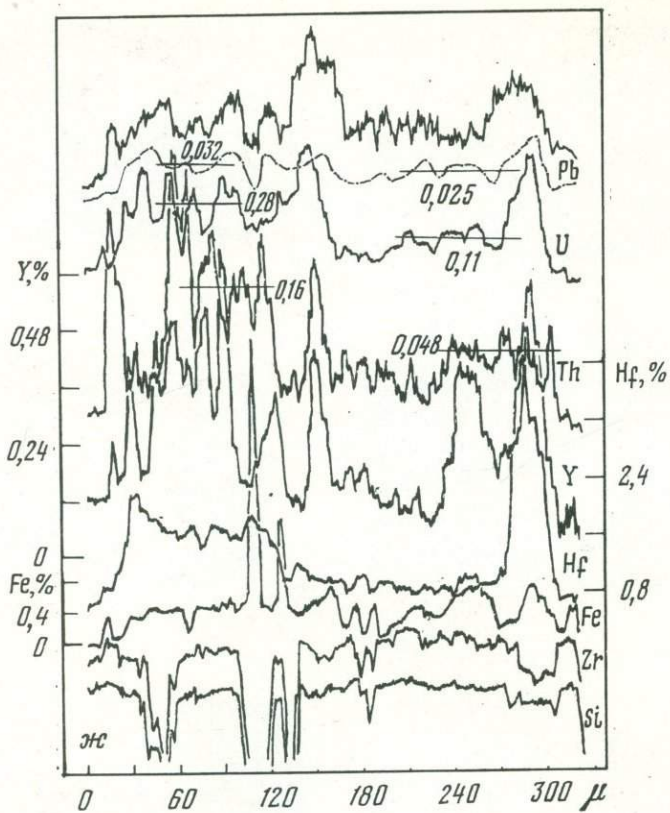


Рис. 6. Оптическая и геохимическая гетерогенность цирконов из хлоритизированных граносиенитов-порфиров Западного Прибайкалья. Здесь и далее: точки - съемка на микрозонде через интервал



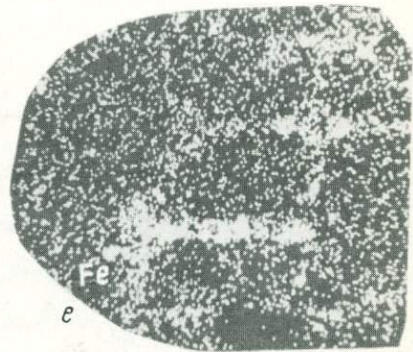
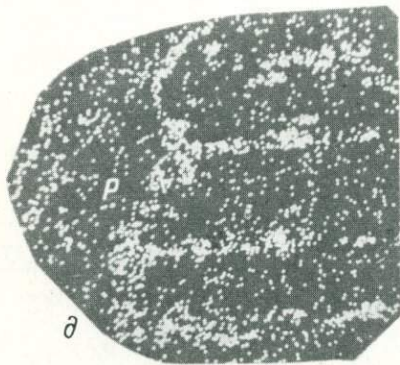
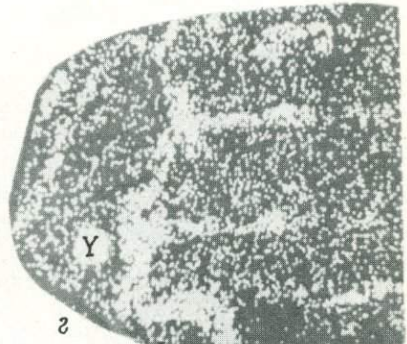
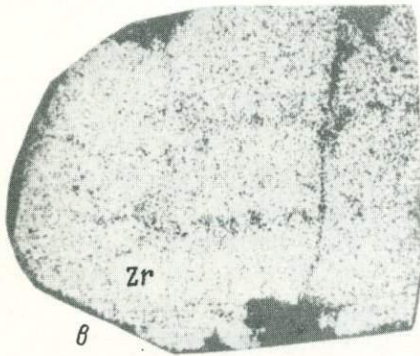
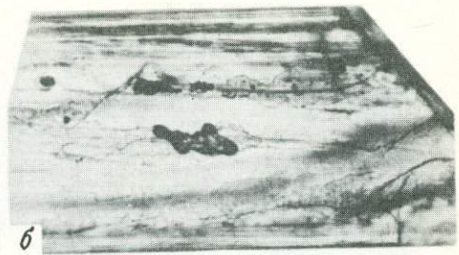
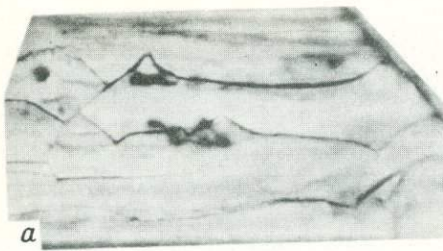
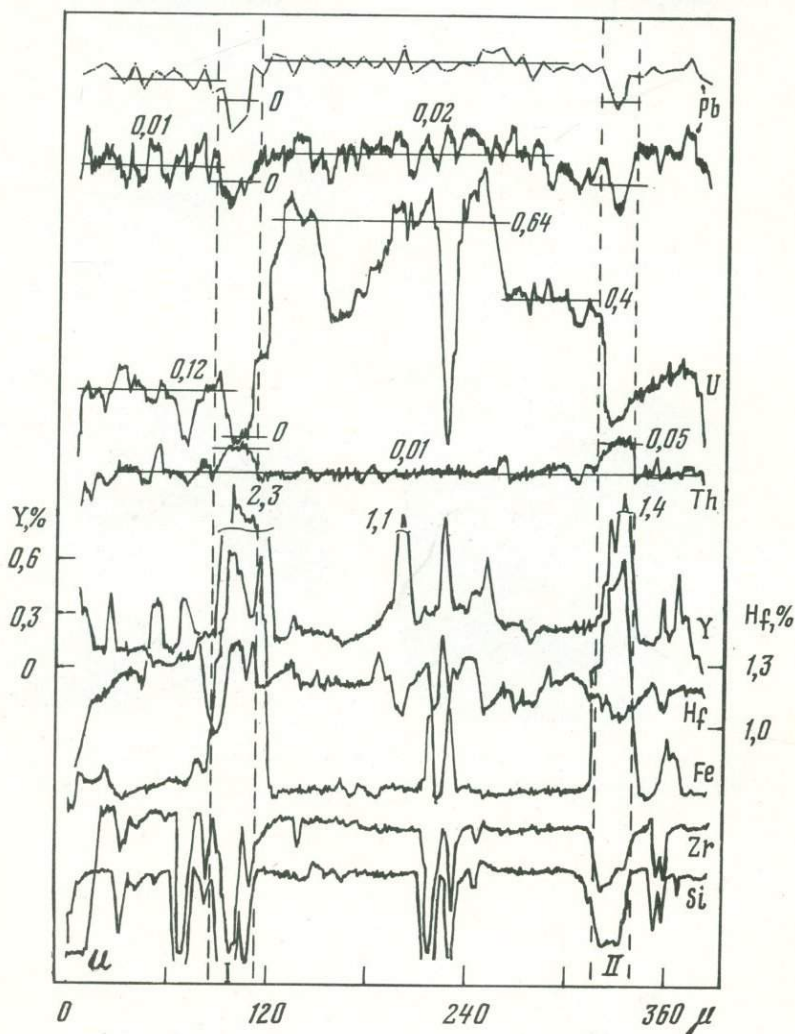
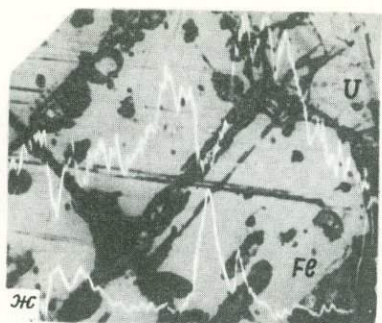


Рис. 7. Оптическая и геохимическая гетерогенность цирконов из гранитов Мурзинского комплекса



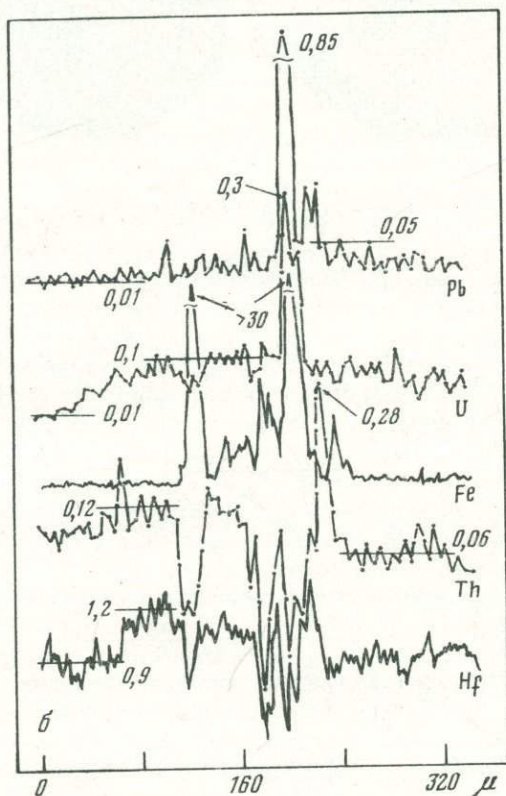
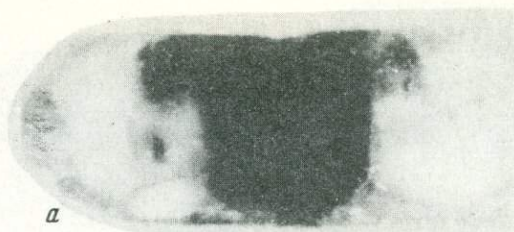


Рис. 8. Оптическая и геохимическая гетерогенность цирконов из гранитов Алданского щита

Рис. 10. Оптическая и геохимическая гетерогенность цирконов из кварцевых диоритов Князьпинского массива (Северный Урал). Профили съемки: А-А, В-В

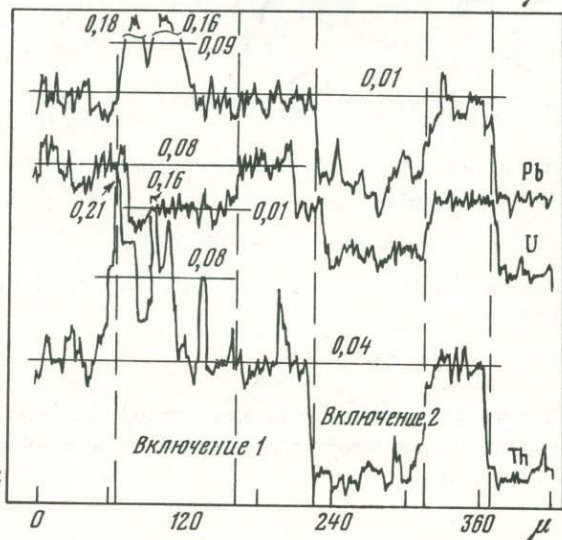
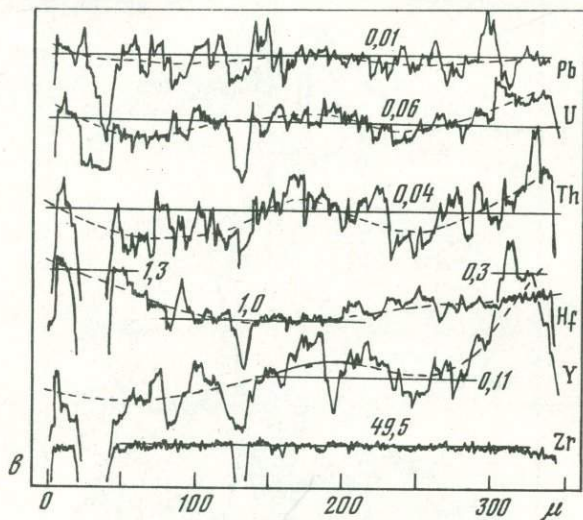
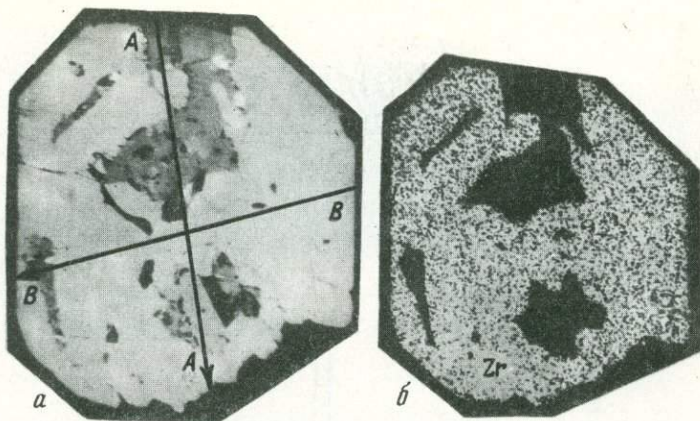


Рис. 10.

2

О „ЗАМКНУТОСТИ“ ЦИРКОНОВ ОТНОСИТЕЛЬНО U, Th И Pb В ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Постановка вопроса о „замкнутости“ цирконов при геохронологических исследованиях уже сама по себе содержит противоречие. С одной стороны – существование цирконовой геохронологии, конкордантность возрастных данных по пробам различного возраста, состава, размеров зерен, магнитности, метамиктности. Своими успехами геохронология во многом обязана минералого–геохимическим свойствам циркона. В то же время – непрекращающаяся в течение нескольких десятилетий дискуссия о причинах дискордантности, в которой циркону иногда приписываются отрицательные качества, которыми он не обладает. Последнее происходит в большей мере от полета фантазии и нашего незнания, чем от анализа данных. Теоретически ясно, что при датировке сложных популяций циркона, представляющих не просто смесь различных генераций, а различных U–Th–Pb систем, по–разному связанных со структурой матрицы, ожидать сходящихся данных не следует. Практически часто исследуются именно такие пробы. Разобраться в этих противоречиях трудно, может быть даже невозможно на сегодняшний день. Но заниматься этим надо как по линии разработки новых теоретических моделей, так и исследованием реальных ситуаций, встречающихся в природных объектах.

Ниже рассмотрены некоторые примеры по распределению элементов–примесей в цирконах. Прямых доказательств геохимической „незамкнутости“ минерала найти невозможно. Однако косвенные признаки дают возможность вплотную подойти к решению вопроса, а иногда и получить важные подтверждения.

Цирконы из верхнепалеозойских щелочных гранитов Мугоджар (обр. 1) характеризуются исключительно гетерогенным строением, отчетливо заметным как по оптическим, так и геохимическим данным (рис. 1, а, б). Однако это единый кристалл, образование которого происходило в гипабиссальных условиях, в среде с резко меняющимися концентрациями редких и радиоактивных элементов. С точки зрения рассматриваемой проблемы представляется важным отсутствие признаков геохимической гомогенизации. Другими словами, наблюдаемые свойства отвечают первичным, т.е. циркон соответствует „замкнутой“ системе, способной сохранить информацию о времени образования. Возраст по различным пробам таких цирконов по ΣPb получается устойчивым (320 ± 30 млн. лет), несмотря на значительные вариации в составе.

На примере следующих проб цирконов из гранитоидов Мугоджар рассмотрим прямую и обратную геохимическую зональность и ее возможную связь с "замкнутостью" минерала.

На рис. 2 (а-и) показан сложный кристалл (обр. 2), состоящий из двух последовательных генераций. Концентрация Zr в ранней генерации несколько выше, чем в поздней, для которой возрастает роль других элементов. В распределении Y наблюдается отчетливая инверсия; содержание Th и P меняется даже в пределах одной зоны (генерации). Наличие включений еще более усложняет картину распределения элементов. Несмотря на очевидную геохимическую гетерогенность, обе генерации циркона близки по возрасту.

По внешним признакам подобна рассмотренной выше следующая проба (обр. 3). Снова резко проявлены оптическая и геохимическая гетерогенность, зональное распределение элементов-примесей (рис. 3, а-з). Картина усложнена тем, что наблюдается обратная геохимическая зональность, обусловленная существованием обогащенной U и Th зоны внутри кристалла. Кристалл приходится отнести к неравновесным, поскольку в его оболочке (180-300 мкм) корреляционное соотношение Pb с U + Th явно нарушено. Количественная оценка гетерогенности (рис. 3, з) подтверждает качественную. Обращают на себя внимание очень большие вариации в содержании Th, отчасти U и Pb, в центральной части кристалла. В то же время по распределению Hf эта часть может служить эталоном однородности. Вывод о "незамкнутости" циркона основан на дефиците U ($\Delta U \sim 0,17\%$) в краевой части, что дает завышение возраста в 1,5-1,6 раза. Причину такого поведения U представить трудно. Можно предполагать диффузионную потерю вследствие резкого градиента концентраций между зоной высоких содержаний и обедненной этим элементом оболочкой. Говорить об одновременных дифференцированных изменениях Pb и Th, т.е. о перекристаллизации оболочки, нет явных оснований.

Противоречивые результаты получены по цирконам из гранитов Кольского полуострова (обр. 4). Возраст по $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ этих цирконов составляет 2,8 млрд. лет, а по остальным отношениям снижается до 0,8 млрд. лет. Из данных (рис. 4) видно, что по U и Pb можно отчетливо выделить центральную (I) и краевую (II) зоны. Распределение Hf и Th отличается исключительной однородностью. Результаты оценки возраста по ΣPb следующие: зона I - 2,23 млрд. лет, начало зоны II (120-140 мкм) - 2,36 млрд. лет, конец (0-30 мкм) - > 5 млрд. лет. Практически, мы снова встречаемся с дефицитом U ($\Delta U \sim 0,055\%$). Однако в данном случае вероятно, отразилось влияние вторичных процессов, с которыми связаны потеря не только U, но также Y, и захват Fe. Показательно, что появление последнего не влечет за собой сорбции U. Основное противоречие возникает при сопоставлении полученных нами данных с дискордантностью возрастных значений. Трудно предложить какой-либо механизм изменения состава цирконов, важнее

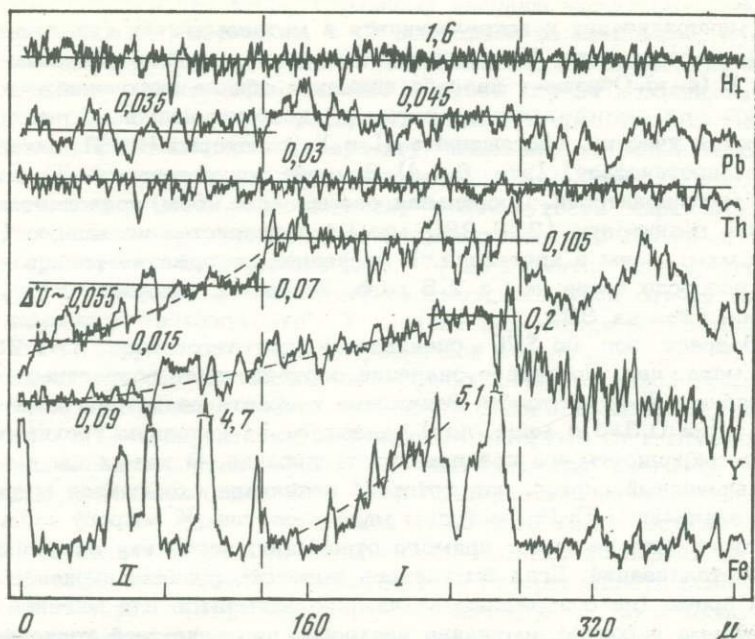


Рис. 4. Геохимическая гетерогенность цирконов из гранитов Кольского полуострова

пока найти признаки "незамкнутости" и суметь предсказать возрастную дискордантность.

Некоторую помощь в выяснении причин появления дефицита U оказывают исследования искусственных цирконов. Замечено, что при высоких концентрациях (0,2% и выше) U распространяется в объеме кристалла не равномерно. Максимальные содержания его обнаруживаются вблизи граней пирамид роста. На рис. 5 приведены результаты сканирования (а, б) и профильной фоторегистрации (в) U и Zr для одного из таких кристаллов. Естественно предположение о неизоморфной форме вхождения части U в структуру циркона. Будучи слабо связанной, эта часть при любых изменениях способна мигрировать в первую очередь. Не исключено, что это явление реализуется и в природных образцах, характеризующихся дефицитом U.

Оценка влияния процессов реоморфизма и метасоматоза регрессивного этапа на состав и свойства цирконов во многом определяет решение проблемы возраста редкометальной минерализации западного Прибайкалья. Цирконы из хлоритизированных граносиенит-порфиров (обр. 5) несут следы интенсивного дробления и перекристаллизации. Можно проследить постепенные переходы от нормальных первичных цирконов (или их фрагментов), отвечающих времени становления материнских пород (гранитоидов и вулканитов с возрастом 1,5-1,7 млрд. лет), до малаконоподобных, синхронных редкометаль-

ной минерализации и встречающихся в метасоматитах (апогранитах) различного состава. Некоторые особенности цирконов показаны на рис. 6 (а-ж). Обращает на себя внимание обилие включений, часть из которых представлена ксенотимом (конфигурация по У рис. 6, б). Имеются участки, обогащенные Hf и Y, в которых U и Th находятся в "противофазе" (рис. 6, в, д). Заметна приуроченность Th к зонам трещиноватости. Профильная съемка (рис. 6, ж) позволяет выделить реликтовую (220-280 мкм) и перекристаллизованную (80-110 мкм) зоны в кристалле. В последней содержание радиоэлементов возросло более чем в 2,5 раза, тогда как содержание Pb увеличилось лишь на 30%.

Возраст зон по ΣPb оценивается соответственно в 1,23 и 0,7 млрд. лет. Последнее значение соответствует возрастным определениям K-Ar методом. Занижение возраста реликтового материала (на 0,3-0,4 млрд. лет) указывает на неполную геохимическую сохранность его при перекристаллизации. В целом мы имеем неравновесный циркон, для которого получение сходящихся возрастных значений U-Th-Pb методом мало вероятно. К вопросу о "замкнутости" это не имеет прямого отношения, поскольку очевидна перекристаллизация. Если бы удалось выделить фракции цирконов из этой пробы (по содержанию каких-либо элементов или магнитности), то весьма вероятно получение изохроны, пересекающей конкордию в точках 1,5-1,7 и 0,6-0,7 млрд. лет. Теоретическое толкование изохроны следовало бы основывать на двухэтапной истории существования цирконов (кристаллизация и перекристаллизация), без привлечения иных процессов преобразования вещества.

Проба цирконов обр. 6 по внешним признакам напоминает предыдущую, хотя ее изменения принципиально иного характера. Цирконы выделены из краевой части гранитоидов Мурзинского комплекса (Средний Урал). Наблюдаются интенсивные изменения пород постмагматическими процессами с развитием зон микроклинизации, мусковитизации и окварцевания. Встречается вкрапленность флюорита. Результаты исследования цирконов приведены на рис. 7 (а-и). С поверхности кристаллы часто разбиты сетью трещин, которые служат каналами для поступления растворов, вызывающих появление новообразованной фазы (рис. 7, а, б сняты на разных уровнях).

Естественно возникновение вопроса о влиянии этой фазы на геохимическую "замкнутость" и возраст цирконов. Сканирование показало, что в зонах изменения концентрация Zr снижается, но резко возрастает роль Y, P и Fe. Подобно Zr ведут себя Si, Hf, U и Pb. Концентрация Th практически или не меняется, или увеличивается параллельно Y и P. Все это говорит о вторичной ксенотимизации циркона, т.е. о развитии мелкодисперсного ксенотима по зонам изменения в цирконе. Несмотря на гетерогенность состава, возраст по ΣPb различных участков циркона равен 300 ± 100 млн. лет, что соответствует известным в литературе данным. В то же время в зоне трещин (I и II, рис. 7, и) мы практически имеем "нулевой" возраст, так как при значительной концентрации Th (0,05%) Pb от-

сутствует. Объяснение этому странному явлению может быть двояким: или весь Pb (возможно, и U) выщелочен из ксенотима, или мы имеем дело с "современными" изменениями, а в данном примере — с экзогенной ксенотимизацией. В любом случае источником Th может служить монацит, распространенный в гранитоидах. Мы отдаем предпочтение первому варианту, поскольку подобные экзогенные преобразования циркона представляются маловероятными. Независимо от решения этого вопроса, "незамкнутость" циркона обусловлена внешними причинами, но не свойствами самого минерала.

На примере пробы цирконов (обр. 7) из гранитов Алданского щита (возраст около 2 млрд. лет) рассмотрим другой случай сложного изменения "замкнутости". У циркона выделяется буровато-красная часть, окруженная серой непрозрачной оболочкой (рис. 8, а). Особенности их состава видны на профилях количественной съемки (рис. 8, б). Центральная часть, особенно в районе трещин, обогащена Pb, U и Fe и характеризуется явными потерями Th и Hf. Для оболочки снова вероятен дефицит U, составляющий около 0,1%. С учетом изменений содержания Th и Pb возрастное различие между окраинной (0–20 мкм) и внутренней (140–160 мкм) частями оболочки составляет около 0,5 млрд. лет, причем для последней он близок к 2 млрд. лет. Случай геохимической гетерогенности осложнен тем, что потере U (возможно, одновременно с Th и Pb) в оболочке противопоставляется явное вхождение вторичного U по трещинам (очевидно, вместе с Fe). Такое "перераспределение" произошло, по-видимому, не намного позднее кристаллизации циркона, поскольку вторичному U соответствует значительное количество Pb. Как и в рассмотренных выше случаях, причина "незамкнутости" циркона в активном воздействии извне.

При анализе данных по датированию с помощью цирконов метаморфических пород (гнейсов, мигматитов и т.п.) можно отметить два момента. Во-первых, дискордантность возрастных данных по цирконам, которые не подвергались полной геохимической гомогенизации во время метаморфической перекристаллизации. Существование в одной пробе реликтовой и метаморфогенной составляющих исключает получение конкордантных значений. Вопрос этот рассмотрен в литературе с различных позиций, и в принципе возражений не встречается. Во-вторых, сложнее объяснить разброс значений возраста для цирконов, которые относятся к гомогенным. Попытки объяснить причину разброса в современных изменениях, метамиктизации, изотопном обмене и т.п. весьма условны и часто не дают ответа.

Минералогические признаки цирконов из Ильменогорского комплекса (обр. 8) свидетельствуют о биогенетическом происхождении. Каких-либо различий (в двупреломлении, зональности, включениях) между ядром и оболочкой не наблюдается, что позволяет отнести такие цирконы к гомогенизированным. Однако изотопные исследования возраста вносят свои коррективы. Если по $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ получен возраст 1,7 млрд. лет (изохронный возраст равен 1,85 млрд. лет), то по другим отношениям он снижается в 1,5–2 раза. Каких-

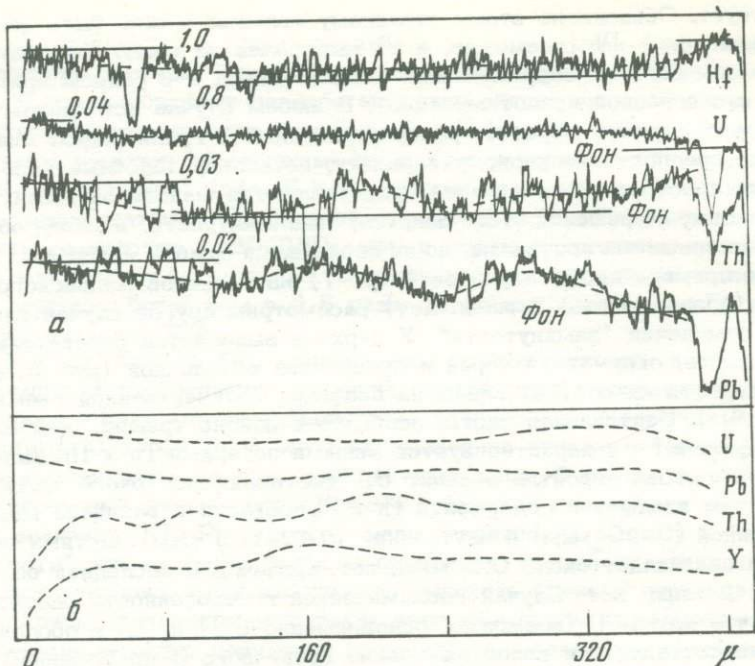


Рис. 9. Геохимическая гетерогенность цирконов (кристаллы *a* и *б*) Ильменогорского комплекса. Для кристалла *б* показаны усредненные значения

либо современных изменений не заметно; влиянием щелочных интрузий для рассматриваемых проб можно пренебречь. Изучение геохимической однородности цирконов (рис. 9) в первом приближении приводит к тем же выводам, что и минералогическое изучение. Цирконы содержат незначительные количества U, Th и Pb, которые распределены или равномерно, или с явной корреляцией между ними. Аномальные эффекты наблюдаются в краевых частях кристаллов (*a* — зона 320–380 мкм, *б* — 0–60 мкм) и связаны они с распределением Th. Показательно, что Hf и Y ведут себя подобным образом. Поскольку Th относится к наименее подвижным элементам в структуре циркона, мы склонны отнести такие колебания к реликтовым, унаследованным от первичных кристаллов. Занижение возраста по Pb/Th исключает предположение о потерях Th. Остается предположение о различной степени гомогенизации цирконов по U, Th и Pb, что вытекает из сравнения взаимоотношений этих элементов в рассматриваемых кристаллах (особенно в центральной части кристалла *a*). Признаки дифференцированной гомогенизации частично были снивелированы добавкой радиогенного Pb, однако этого оказалось недостаточно для снятия дискордантности. Некоторый вклад в дискордантность мог быть внесен включениями, у которых дефицит Pb превышает дефицит U + Th. В то же время незначительная распростра-

ненность включений предполагает лишь их второстепенное влияние. Вопросы гомогенизации цирконов при региональном метаморфизме наиболее сложны и требуют специальных комплексных исследований.

Последний пример относится к оценке роли включений. Опыт показал, что в большинстве случаев включения вызывают разубоживание концентраций U, Th и Pb при валовом анализе цирконов. При этом их вклад в дискордантность незначителен. Сложность возникает при интерпретации возрастных данных по тем цирконам, которые содержат включения, обогащенные радиоэлементами или Pb, иногда со смещенными относительно матрицы соотношениями.

Рассматриваемые цирконы (обр. 9) выделены из кварцевых диоритов Князьпинского массива (Северный Урал). Включения обильны, причем часть из них соответствует в различной степени раскристаллизованному расплаву (рис. 10, а-г). Записано два профиля распределения примесей в цирконе. В первом случае (профиль А-А) анализировался преимущественно сам циркон. Заметно (рис. 10, в) инверсионное распределение U, Th отчасти Y, классическое повышение содержаний Hf к периферии кристалла, равномерное распределение Zr. Включение (зона 25-45 мкм) проявляется "провалом" по всем элементам. Возраст по ΣPb для различных участков соответствует геологическим представлениям (350±100 млн. лет). Принципиально иная информация следует из анализа данных по профилю В-В (рис. 10, г).

В зонах, относящихся к циркону, возрастные определения близки данным профиля А-А. О возрасте включения 2 говорить не приходится, поскольку он не содержит U, Th и Pb. Включение 1, в отличие от остального материала кристалла, содержит незначительное количество U и резко обогащено Pb и Th. Резкие изменения содержаний последних затрудняют выбор средних величин. Если ориентироваться на данные, указанные на рис. 10, г (Pb = 0,09%, Th = 0,08%, U = 0,01%), то возраст оказывается чрезмерно завышенным (>5 млрд. лет). При анализе таких цирконов U-Th-Pb методом неизбежно получение дискордантных значений, причем схема разброса будет определяться изотопным составом обычного свинца, захваченного включением. Возраст по Pb/Th должен быть наиболее близок к реальному, поскольку концентрация Th максимальна, он наиболее инертен, и включение изолировано от внешней среды цирконовым чехлом.

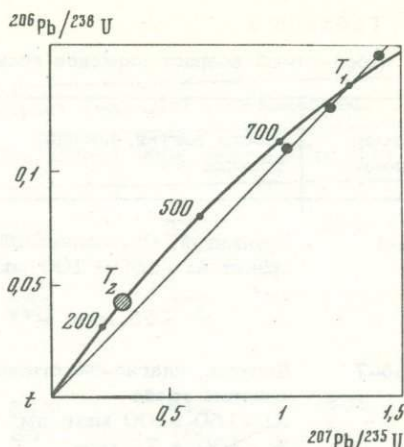
Рассмотренные примеры приводят к постановке вопроса о "замкнутости" цирконов. Лишь в случае обратной геохимической зональности (обр. 3) можно допускать неустойчивость цирконов, их способность к диффузионной потере U, т.е. отнести "незамкнутость" к проявлениям собственно цирконовым. Во всех остальных случаях причины "незамкнутости" кроются во внешних факторах, в особых условиях существования. Они могут быть заранее определены, и тогда дискордантность перейдет в категорию ожидаемых явлений. Ограничиваясь в основном констатацией данных, мы считаем, что они могут быть включены в "атлас" природных вариаций свойств цирконов, подлежащих учету в цирконовой геохронологии.

МЕТОД ВНУТРЕННИХ ИЗОХРОН ПРИ ДАТИРОВАНИИ АКЦЕССОРНЫХ ЦИРКОНОВ

Уже первые работы по датированию акцессорных цирконов Pb-U-Th методом выявили дискордантность получаемых по ним возрастов с наиболее характерной последовательностью $T \frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} > T \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} > T \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} > T \frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$. Наиболее близким к истинному значению возраста для докембрийских образований оказывается возраст, рассчитанный по отношению $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$, однако и он может сильно отклоняться от правильной величины в случае значительного нарушения U-Pb системы в прошлом. Таким образом, отпадает возможность надежного датирования по единичному измерению возраста акцессорного минерала. Возраст ряда синхронных когенетических геологических образований после измерения Pb-U-Th методом акцессорных цирконов рассчитывается графически в координатах $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} - ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ на диаграммах с конкордией. Однако, сложность установления когенетичности различных геологических объектов, особенно в глубоком докембрии, и трудности по обработке большого каменного материала для выделения акцессорных цирконов заставили геохронологов продолжить поиски возможности надежного датирования изолированного геологического объекта по акцессорному циркону, в нем заключенному.

Большим шагом вперед в этом направлении была работа Сильвера и Дойч [1] по детальному изучению акцессорного циркона, выделенного из докембрийского гранодиорита Джонни Лион в Аризоне. Различные по размеру зерна, окраске, включениям, магнитной восприимчивости фракции циркона демонстрировали некоторые различия в поведении U-Pb системы в них. На изохронной диаграмме с конкордией точки, отвечающие отдельным фракциям циркона, располагались линейно. Два пересечения прямой с конкордией отвечали, по мнению авторов, возрастам образования и изменения породы. Большое содержание радиоактивных элементов в мелкой электромагнитной фракции и соответственно большая нарушенность ее изотопной системы в ходе наложенного метаморфизма объяснялась авторами как результат обогащения остаточного расплава этими элементами. С другой стороны, микросондовые исследования цирконов, выполненные в последние годы [2, 3], показали связь повышенной магнит-

Рис. 2. Изохронная диаграмма в координатах $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для цирконов Восточного Забайкалья. $T_1 = 840$ млн. лет, $T_2 = 270$ млн. лет



ной восприимчивости циркона с обогащением их ксенотимовой составляющей. Отсюда становится понятным большое содержание урана в электромагнитной фракции и большая нарушенность ее изотопной системы. Вхождение в циркон ксенотимовой составляющей при его кристаллизации уже приводит к возникновению первичных нарушений в его структуре, а повышенное содержание радиоактивных элементов вызывает появление вторичных радиационных нарушений. Невершенство структуры подобных зерен циркона обуславливает более легкую потерю ими радиогенного свинца при наложенном метаморфизме.

Метод датирования по внутренней изохроне, т.е. по изохроне, построенной для отдельных фракций циркона, стал широко применяться в геохронологических исследованиях. Правомочность построения внутренней изохроны определяется следующими условиями: одновозрастностью всех цирконов в породе и одномоментностью (в геологическом смысле) их изменения.

Мы пытались проверить правильность исходных положений данной модели, а также выяснить геологические ситуации, при которых соблюдаются условия, необходимые для датирования по внутренней изохроне.

В каждой пробе циркона выделялось по 3-4 фракции путем ситования и последующей более тонкой электромагнитной сепарации. Окончательная доводка фракций для анализа осуществлялась под бинокулярным микроскопом. Полученные фракции циркона обрабатывались в течение 30 мин последовательно в нагретых до 80°C соляной и азотной кислотах (1:1). Разложение цирконов осуществлялось гидротермальным способом в тефлоновых капсулах по методу Кроу [4]. U и Pb после хроматографического разделения измерялись методом изотопного разбавления.

Для выявления степени сохранности минерала проводилось травление полированных насыщенных шлифов цирконов парами HF в течение нескольких секунд [5].

Для проверки одномоментности образования различных фракций циркона изучался циркон, выделенный из герцинского гранитоида Восточного Забайкалья. Кристаллы идиоморфные, призматического облика, не несущие следов последующего изменения (рис. 1, а). Травление их в течение 1 мин парами HF не выявило никаких зон из-

Таблица 1

Абсолютный возраст цирконов гранитоидов Восточного Забайкалья

Номер пробы	Место взятия, порода, фракция	Содержание, %		Изотопный	
		Pb	U	204	
К-4	Урулюнгуй, микроклиновый гранит А: -150 + 100 мкм; нм*	0,0048	0,102	0,133	
	Б: -65 мкм; м**	0,0080	0,165	0,158	
Заб-7	Досатуй, плагио-биотитовый очковый гнейс				
	А: -150 + 100 мкм; нм	0,0125	0,082	0,033	
	Б: -100 + 75 мкм	0,0107	0,082	0,066	
	В: - 53 мкм; м	0,0104	0,094	0,017	
	Поправочный свинец			1	

* нм - немагнитная фракция.

** м - магнитная фракция.

состав Pb, %			Возраст (млн. лет) по отношениям		
206	207	208	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$
79,627	6,072	14,168	270	273	272
76,791	6,345	16,707	303	266	271
85,645	6,186	8,135	848	912	898
85,194	6,662	8,079	856	780	804
86,024	5,922	8,037	824	680	714
18,15	15,60	1			

Таблица 2

Абсолютный возраст цирконов из пород Северного Приладожья

Номер пробы	Место взятия, порода, фракция	Содержание, %		Изотопный	
		Pb	U	204	
Балт 700	Питкярантский купол; серый гнейсо-гранит				
	А: + 100 мкм; нм	0,0303	0,0842	0,0264	
	Б: -100 + 75 мкм	0,0300	0,0882	0,0325	
	В: -53 + 42 мкм	0,306	0,0925	0,0274	
	Г: - 42 мкм; м	0,0342	0,1140	0,0407	
	Ядро			0,062	
Балт 661	Янис-Ярви; кварцит, изограда биотита				
	А: + 75 мкм; нм	0,0131	0,0298	0,246	
	Б: -75 + 53 мкм; нм	0,0127	0,0313	0,278	
	В: -75 + 53 мкм; м	0,0193	0,0512	0,497	
	Г: - 53 мкм; м	0,0199	0,0521	0,438	
	Поправочный свинец			1	

состав свинца, %			Возраст (млн. лет) по отношениям		
206	207	208	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$
80,940	11,700	7,333	2270	1890	2075
80,046	11,390	8,530	2220	1775	1990
79,897	11,054	9,022	2185	1740	1950
79,314	10,838	9,819	2130	1575	1825
70,35	12,23	17,36	2520		
67,740	13,320	18,767	2395	1810	2095
66,786	13,443	19,492	2365	1675	2005
58,100	14,700	26,703	2317	1312	1745
60,621	14,301	24,640	2315	1424	1820
14,60	14,80				

менения. Результаты измерения возраста двух крайних фракций приведены в табл. 1. Несмотря на значительное обогащение мелкой электромагнитной фракции ураном, значения возраста, полученные по обеим фракциям, одинаковы в пределах точности нашего измерения. Таким образом, подтверждается правильность положения о том, что исходный возраст различных фракций магматогенного циркона отвечает времени становления интрузивного образования, так как Рb-U методом, ошибка которого только за счет неточности измерения констант распада U составляет несколько миллионов лет, мы не можем уловить разницу в возрасте между началом и концом кристаллизации магмы.

Очевидно, что 270 млн. лет, прошедшие с момента образования циркона, оказались недостаточными для возникновения радиационных нарушений в структуре, и циркон оказался устойчивым к воздействию поверхностных агентов, удержав весь накопленный радиогенный свинец.

Несколько иная картина наблюдалась нами для циркона из более древних гранито-гнейсовых образований того же района Восточного Забайкалья. Плохая обнаженность района не давала возможности для правильных геологических сопоставлений. Гранито-гнейсы были отнесены к нижнему докембрию, хотя K-Ar датировки для всего района в целом не превышали 400-500 млн. лет [6]. Цирконы, общий вид которых показан на рис. 1б, менее идиоморфны, чем в гранитоидах, однако имеют свежие, блестящие поверхности. Травление цирконов в течение 1 мин параами HF выявило лишь незначительные зоны изменения по трещинам и в узкой поверхностной зоне минерала.

Результаты измерения возраста различных фракций циркона приведены в табл. 1. Наблюдается значительное различие в содержании урана во фракциях циркона, подчиняющееся общей закономерности — обогащению им мелкой электромагнитной фракции и соответственно большая дискордантность ее возрастов. На диаграмме с конкордией (рис. 2) точки цирконов различных фракций определяют изохрону, проходящую через начало координат и пересекающую конкордию в точке, соответствующей 840 млн. лет.

Прохождение изохроны через начало координат говорит об однократном нарушении U-Pb системы в цирконе лишь под воздействием поверхностных агентов и о соответствии возраста в 840 млн. лет времени образования минерала. Каледонский метаморфизм, искавший K-Ar систему в гранито-гнейсах, не сказался на U-Pb системе цирконов, очевидно, что к тому времени структура минерала была еще достаточно устойчивой.

И, наконец, мы предприняли попытку проверить возможность построения внутренней изохроны для цирконов из сложнометаморфизованных докембрийских образований. В качестве объекта исследования были выбраны цирконы из пород Северного Приладожья, детальное геохронологическое изучение которого проводилось нами ранее [7].

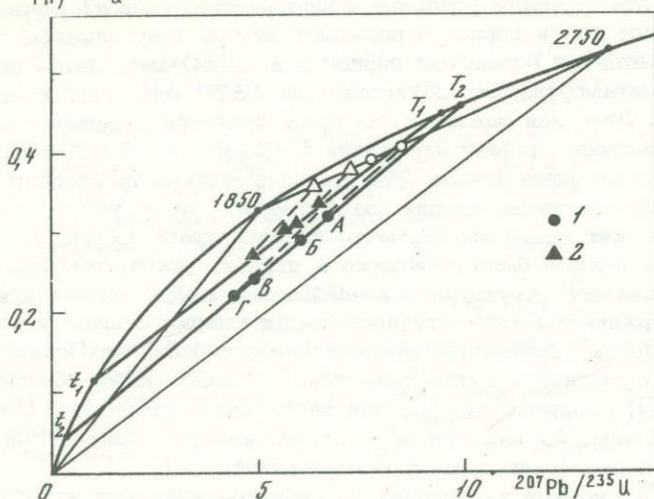
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 

Рис. 4. Изохронная диаграмма в координатах $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для цирконов Северного Приладожья

1 - цирконы кварцитов, проба 661, 2 - цирконы гранито-гнейсов, проба 700. $T_1 = 2425$; $t_1 = 920$; $T_2 = 2450$; $t_2 = 270$ млн. лет

Для фракционного анализа были отобраны две пробы циркона - терригенный циркон из кварцита зеленосланцевой зоны метаморфизма ладожской формации (окатанные зерна с шероховатыми матовыми поверхностями) и цирконы из мигматизированного гранито-гнейса Питкярантского купола (более или менее идиоморфные зерна с видимыми обрастаниями более поздней генерацией) (рис. 3, а, б).

Все цирконы очень сильно затронуты вторичными изменениями, травление их параами HF в течение всего 5-10 сек выявляет обширные зоны изменения с сохранившимися центральными участками.

Из предыдущих исследований следовало, что исходный возраст обоих цирконов составляет 2750 ± 50 млн. лет, U-Pb система в них нарушалась дважды - в ходе постладожского метаморфизма 1870 ± 30 млн. лет назад и в близкое к современному время под влиянием поверхностных агентов. На изохронной диаграмме с конкордией точки подобных цирконов должны лежать внутри треугольника, ограниченного этими параметрами.

Результаты анализа отдельных фракций цирконов приведены в табл. 2. Из рассмотрения таблицы видно закономерное увеличение содержания урана, обыкновенного свинца и степени дискордантности при переходе к более мелким и электромагнитным фракциям циркона. Нанесенные на диаграмму с конкордией (рис. 4), эти данные демонстрируют линейность точек с различными пересечениями для каждой пробы. Для цирконов из Питкярантского гранито-гнейса эти пересечения соответствуют возрастам 2425 и 920 млн. лет, для

цирконов из кварцитов ладожской формации – 2450 и 270 млн. лет. Несут ли эти возраста реальный геологический смысл? По-видимому, нет. Все точки цирконов попадают внутрь треугольника, ограниченного исходным возрастом цирконов в 2750 млн. лет – постладожским метаморфизмом, датированным 1870 млн. лет, и началом координат. Линейная зависимость точек очевидно отражает некоторую взаимосвязь степени нарушения U-Pb системы 1870 млн. лет назад и в настоящее время. Эта пропорциональность степени нарушения U-Pb системы вполне закономерна, если учесть, что 1870 млн. лет назад имела место добавка урана [7] и, естественно, чем больше было добавлено к циркону урана, тем менее стала устойчива его структура к воздействию поверхностных агентов.

Подтверждением ложности полученных изохрон является то, что после удаления измененных внешних зон с циркона из Питкярантского гранито-гнейса путем селективного растворения оболочки в холодной HF, возраст центральной части оказался равным 2520 млн. лет, т.е. (табл. 2) намного превосходит возраст, полученный по верхнему пересечению прямой с конкордией.

На U-Pb системе в цирконах из гранито-гнейсовых куполов сильнее сказался постладожский метаморфизм, в то время как на терригенных цирконах кварцитов – современные процессы, этим объясняется различная крутизна линий на изохронной диаграмме.

Таким образом, нами выявлена вероятность получения ложных изохрон при датировании различных фракций акцессорного циркона, если порода, включавшая его, претерпевала многократные изменения. Широкое применение данного метода для вскрытия фундамента по терригенному циркону метаморфических пород [8], возможное вследствие того, что различные фракции циркона содержат различные количества терригенной составляющей, очевидно, не всегда приводит к истинным величинам. Полученные величины могут отвечать лишь минимальным возрастам, если не доказана одностадийность изменения этих цирконов.

Метод датирования по внутренней изохроне можно успешно применять для позднекембрийских и более молодых образований, для которых отсутствует опасность многократного нарушения U-Pb системы в акцессорных цирконах, о чем говорит весь опыт геохронологических исследований. Применять данный метод для более древних пород можно лишь в том случае, если совокупность геологических и геохронологических данных говорит об отсутствии многократных проявлений метаморфизма в районе исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silver L.T., Deutsch S. – U-Pb isotopic variations in zircons: a case study. – J. Geology, 1963, 71.
2. Gorz H., White E.W. Minor and trace elements in HF soluble zircons. Contr. Mineral and Petrol., 1970, 29.

3. Romans P.A., Brown L., White J. An electron microprobe study of Y, REE, and phosphorous distribution in zoned and ordinary zircons. — *Amer. Mineral.*, 1975, 60, N 5.
4. Krogh T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. — *Geoch. et Cosm. Acta*, 1973, 37, 485.
5. Krogh T.E., Davis G.L. Alteration in zircons with discordant U-Pb ages. *Carnegie Institution of Washington. — Year Book*, 1974, 73, 560.
6. Таусон Л.В., Козлов В.Д., Брандт С.Б., Смирнов В.Н. Абсолютный возраст гранитоидов Кличкинского хребта. — В кн.: Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья. Новосибирск, "Наука", 1969, вып. 6, ч. I.
7. Тугаринов А.И., Бибикова Е.В., Шулешко И.К., Грачева Т.В., Ляликов А.В. Соотношение архея и нижнего протерозоя Карелии. — В кн.: Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленения Кавказско-Карпатской системы. М.: Наука, 1977.
8. Koppel V., Grunenfelder M. A study of inherited and newly formed zircons from paragneisses and granitized sediments of the Strona-Ceneri-Zone (Southern Alps). — *Schweiz. Mineral-Petr. Mitt.*, 1971, 385-409.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ ОСКОЛКОВОЙ РАДИОГРАФИИ ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДИСКОРДАНТНЫХ U-Pb ВОЗРАСТОВ

Дискордантность возрастов, получаемых U-Pb методом по радиоактивным минералам, принято объяснять потерей радиогенного свинца. Рассматриваются два возможных механизма потери свинца — эпизодичная потеря при наложенном метаморфизме и потеря свинца при непрерывной диффузии его из минерала. Экспериментальные данные полностью поддерживают модель эпизодичной потери свинца. Так, Пиджену, О'Нилу и Сильверу [1] удалось удалить 61% радиогенного свинца из метамиктного Цейлонского циркона в течение 13 дней при воздействии на него гидротермальных условий (2 MNaCl , $T = 500^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар). Модель непрерывной диффузии свинца из минерала пока не подтверждается экспериментальными данными. Рассчитанные Г.И. Шестаковым [2] по результатам экспериментов коэффициенты диффузии свинца в сфене, цирконе, монашите оказались на несколько порядков ниже величин, необходимых для объяснения дискордантности.

Однако наряду с потерей радиогенного свинца к аналогичной последовательности дискордантных возрастов приведет и добавка к минералу урана. Возможность такого нарушения в U-Pb системе почти не рассматривалась в геохронологической литературе.

Нами изучены цирконы, выделенные из метаморфических пород Северного Приладожья, для установления зависимости степени дискордантности возрастов, получаемых по ним Pb-U методом, от интенсивности наложенного метаморфизма [3].

Северное Приладожье — район развития классической метаморфической зональности в породах терригенной ладожской формации — детально изучен геологами ИГГД АН СССР [4,5]. По условиям метаморфизма он отнесен к области умеренных и низких давлений, которые оценены в 3 кбар. Выделяются шесть метаморфических зон — от зеленосланцевой на северо-западе до гранулитовой на юго-востоке с типоморфными минеральными парагенезисами, температурные условия метаморфизма оцениваются в $400 - 500^\circ$ в зеленосланцевой зоне и до $700 - 750^\circ$ в гранулитовой.

Развитые в районе гранито-гнейсовые купола, материал которых послужил терригенной составляющей в породах ладожской формации, также подверглись постладожскому метаморфизму с образованием вторичных мигматитов по гранито-гнейсам.

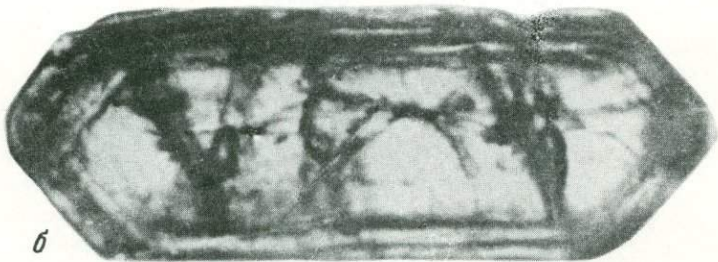
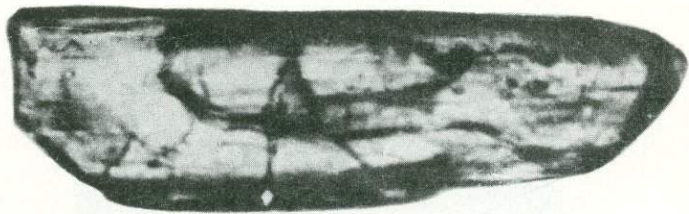
Минералогическое изучение аксессуарных цирконов показало, что в неизмененных породах гранито-гнейсовых куполов присутствует



a

Рис. 1. Форма выделения цирконов из пород Восточного Забайкалья. Увел. 500

Цирконы: *a* – из герцинского гранита; *б* – из гранито-гнейса докембрия



6

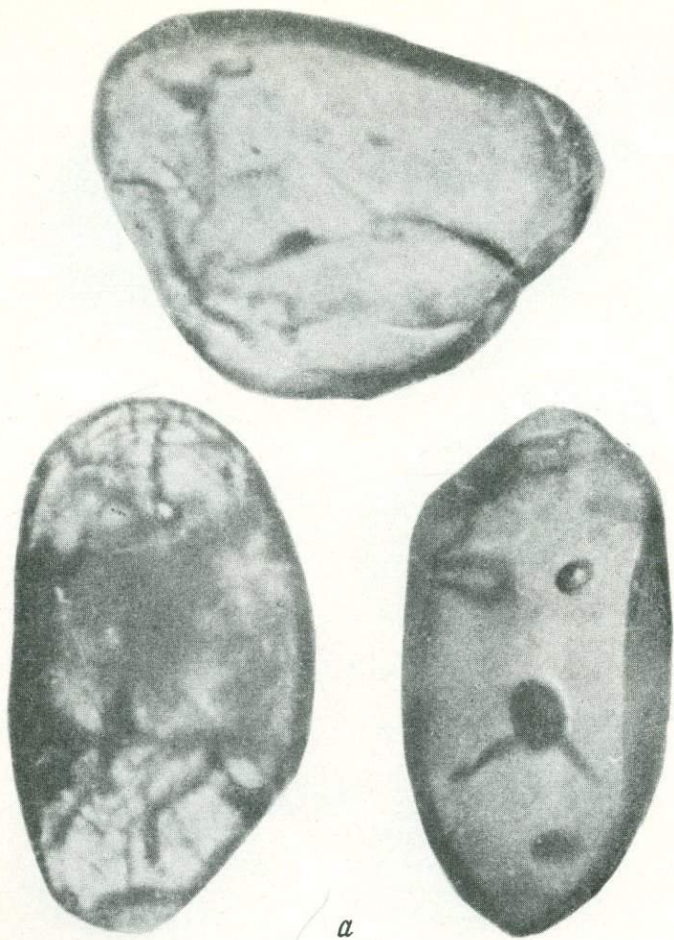
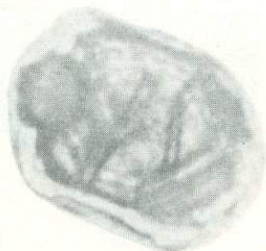
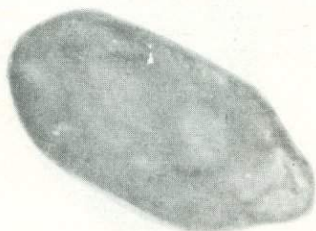
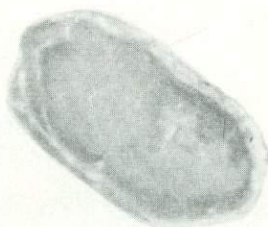
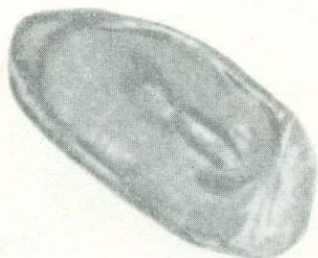


Рис. 3. Форма выделения цирконов из кварцитов ладожской формации. Увел. 500 (а) и циркона в гранито-гнейсах куполов Северного Приладожья. Увел. 300 (б)



6

Рис. 2, а, б; 3а-з; 4, а-г; 5, а, б, в. К статье Е.В. Бибикова, И.К. Шу-
лешко и др.

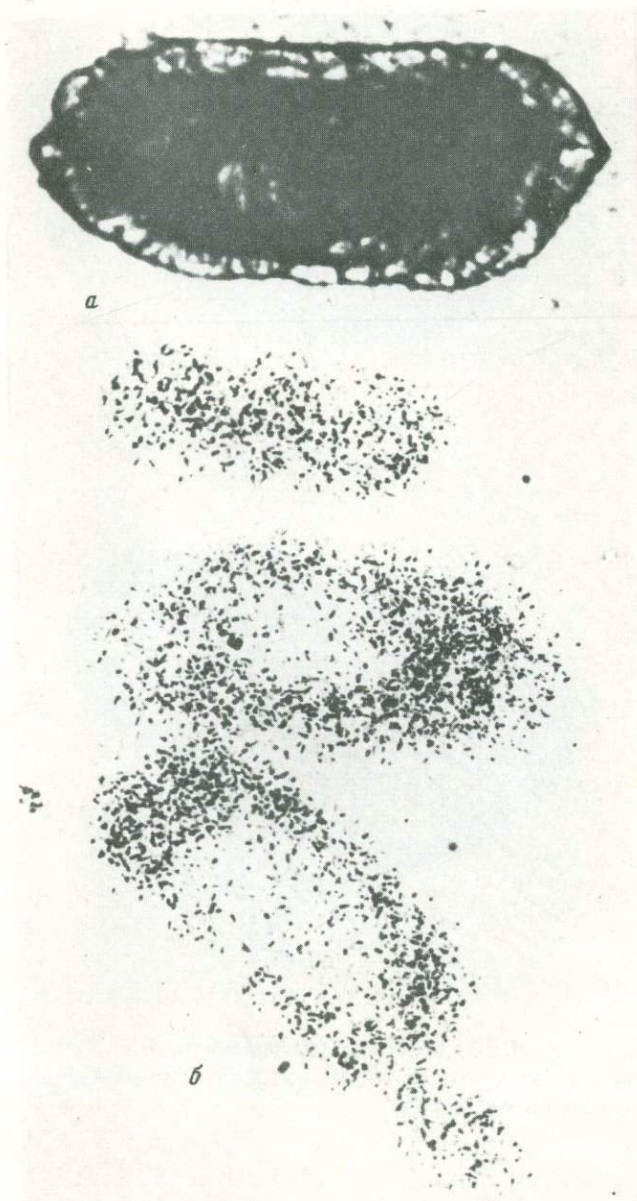


Рис. 2, а, б. Здесь и далее: распределение треков индуцированного
деления урана в цирконах. Пр. 2015 - мигматизированный гранито-
гнейс

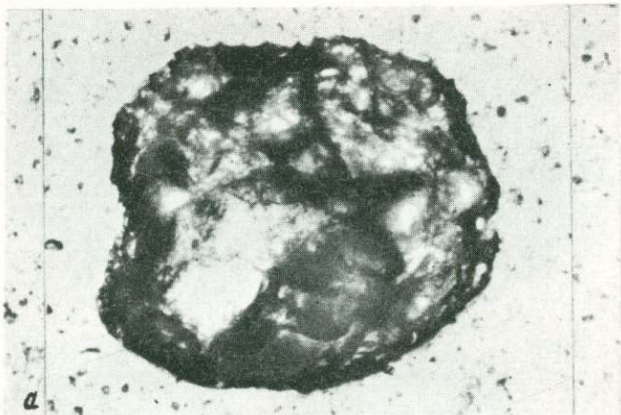
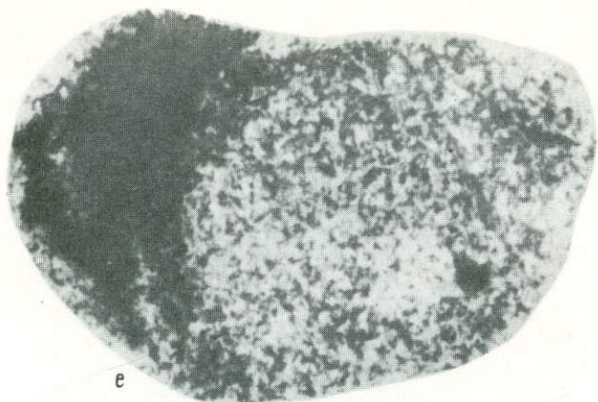


Рис. 3, а, б - пр. 666, изограда силлиманита; в, г - пр. 667, изограда силлиманита; д, е - пр. 668, изограда силлиманита; ж, з - пр. 668, изограда силлиманита;





e



a



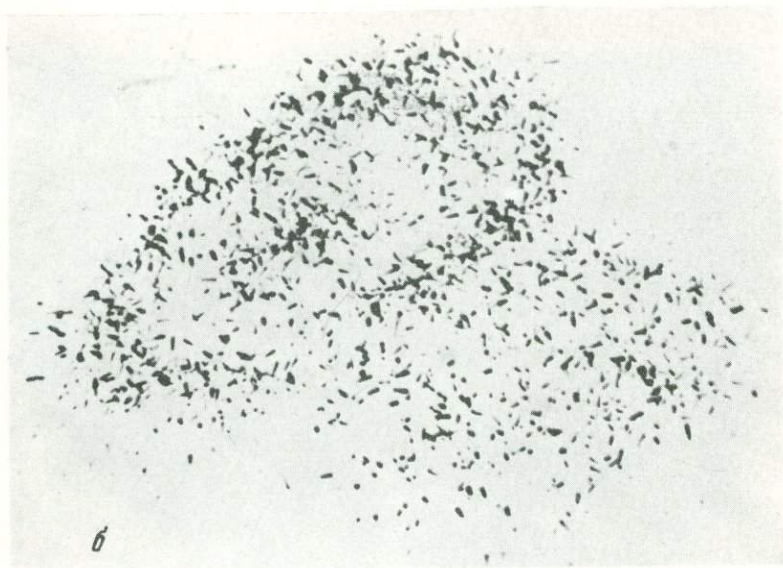
жк



3

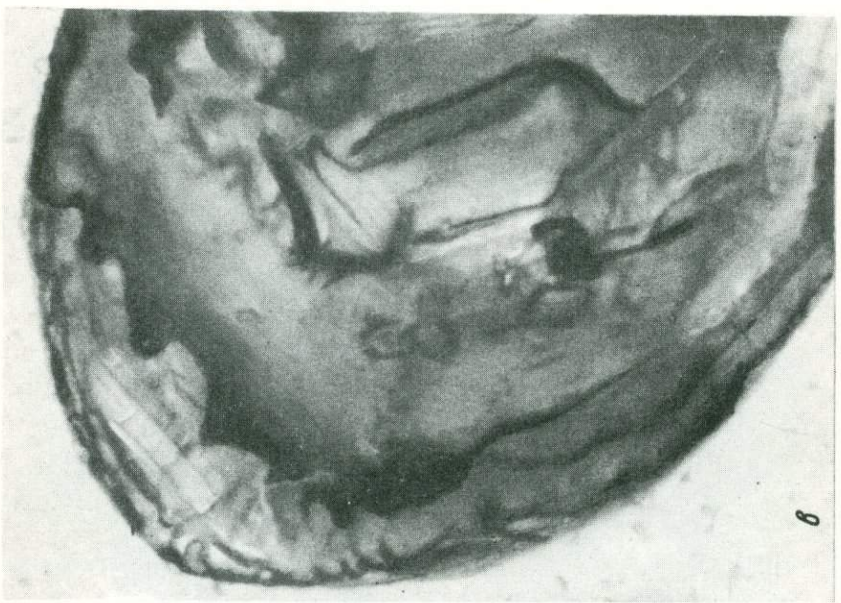
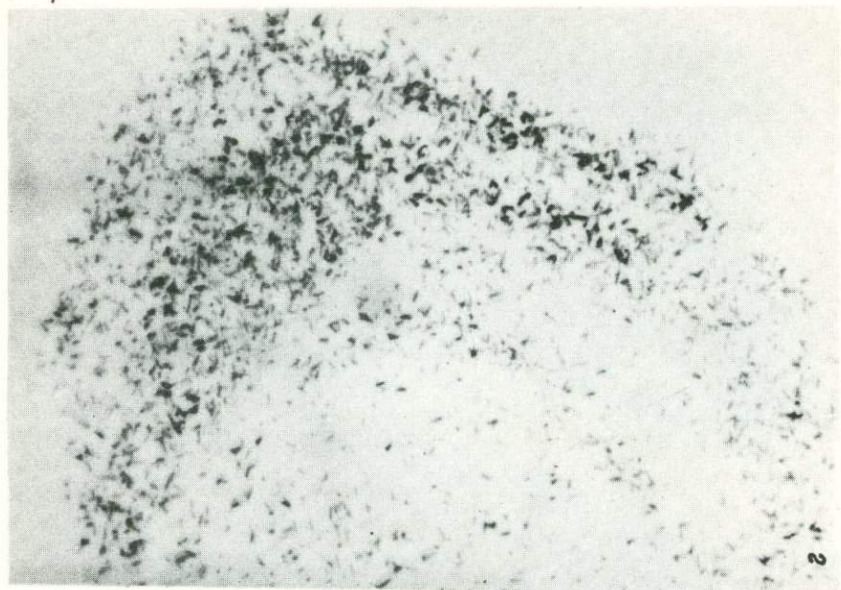


a



б

Рис. 4 *a, б* - пр. 652, гнейс гранулитовой фации метаморфизма;
в, г - пр. 668, изограда силлиманита, Увел. 1000



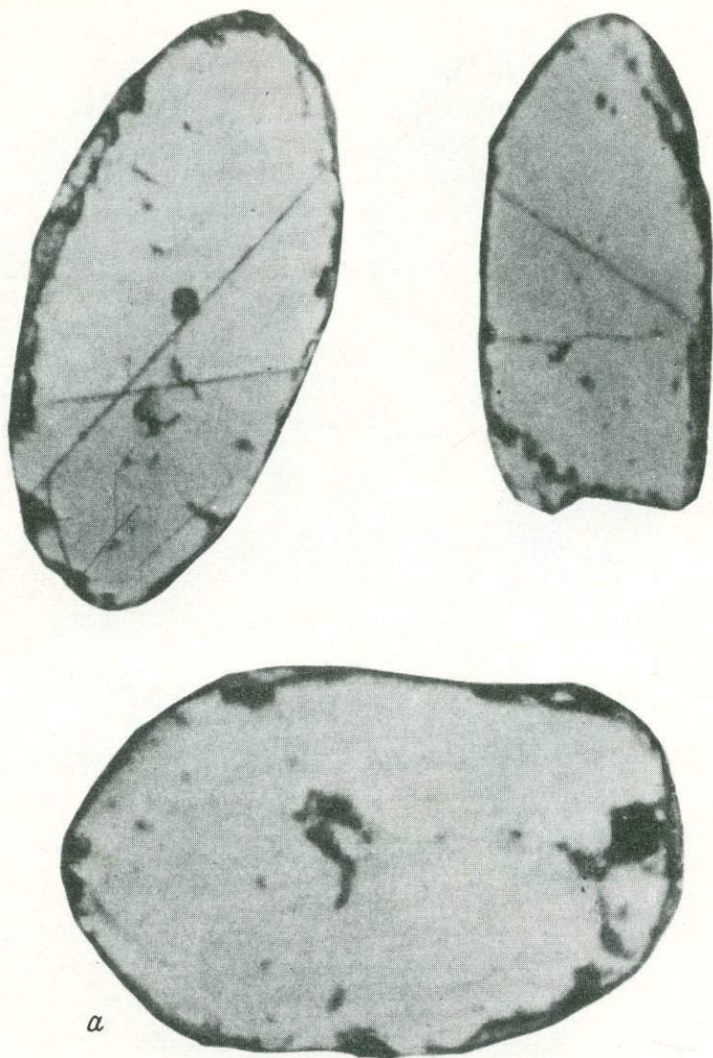
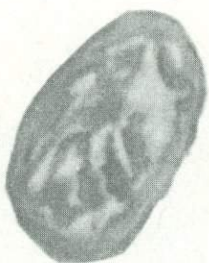
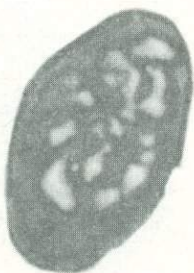
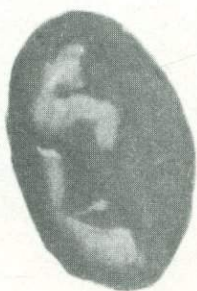
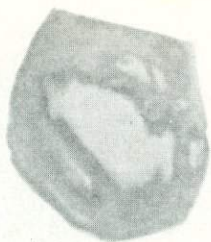
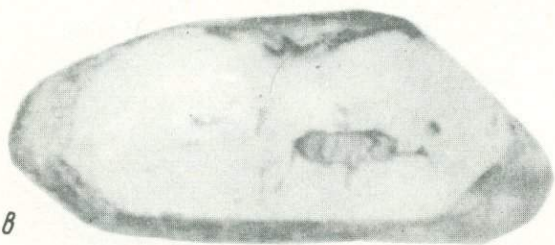


Рис. 5. Картина травления циркона парами HF
a - пр. 704, измененный гнейсо-гранит, *б* - пр. 663, кварцит-изо-
града биотита, *в* - пр. 700, гранито-гнейс

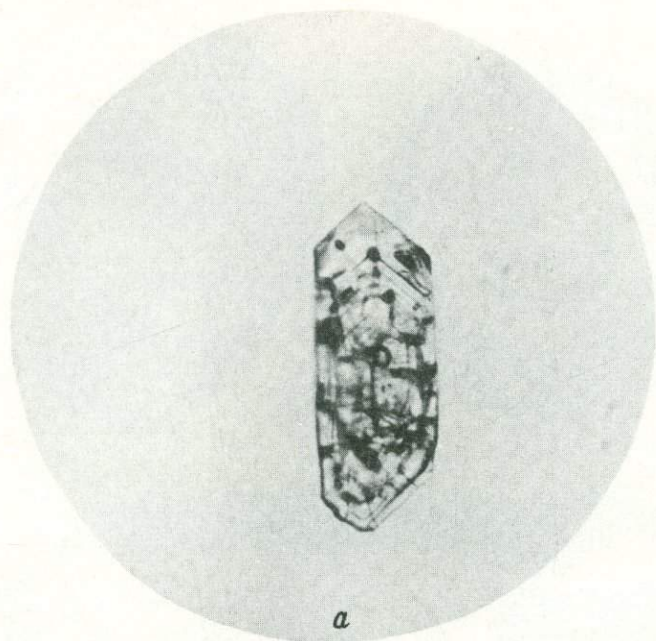


6

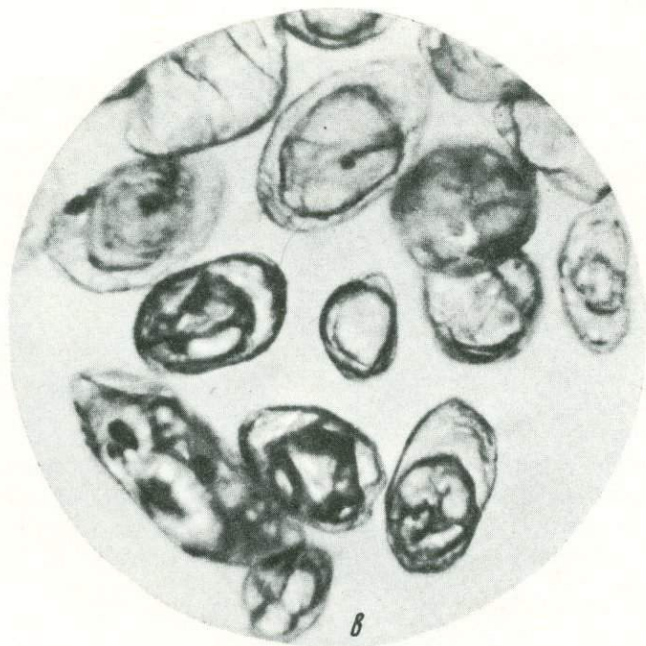
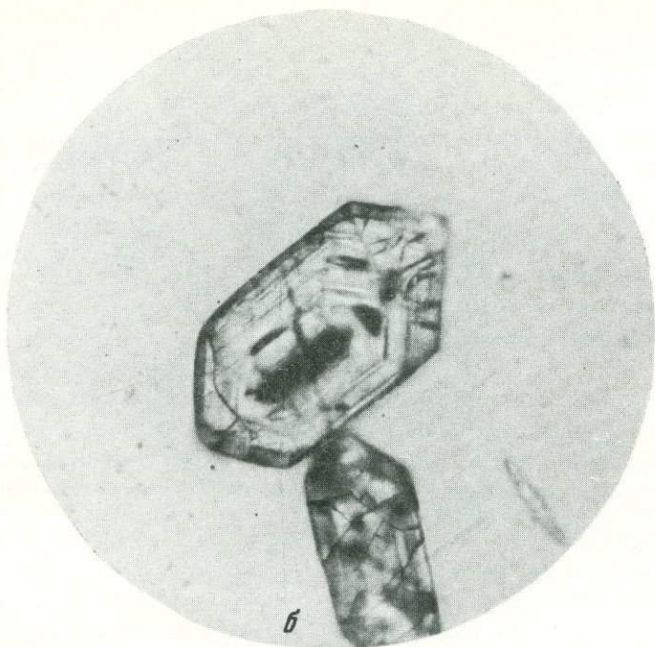


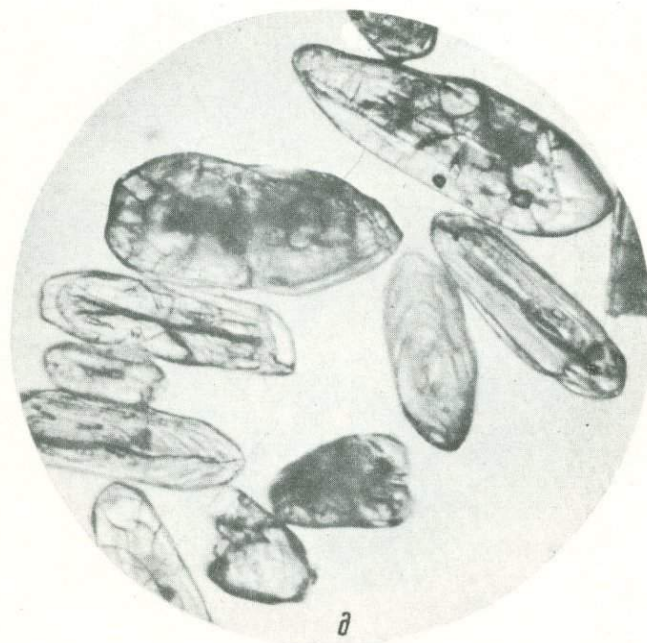
8

Рис а-д. К статье Н.Н. Шербак и др.



Цирконы из: кварцевого порфира (обр. 2), увел. 300 (а); гранодиорита (обр. 5076), увел. 300 (б); лейкократового гнейса (обр. 100), увел. 400 (в); мигматита центрально-приазовской серии (обр. 1160), увел. 200 (г); мигматита западно-приазовской серии (обр. 1162), увел. 200 (д)





циркон двух генераций. Это округлые, полупрозрачные, бурые, коричневато-бурые, редко почти бесцветные зерна, с пониженным дву-преломлением и коэффициентом удлинения 1,5 - 1,8. Они иногда образуют ядра в цирконах второй генерации. Вторая генерация цирконов представлена более или менее идиоморфными призматическими кристаллами гиацитного и цирконового габитуса с удлинением в среднем около 2,4. Окраска цирконов этой генерации розовая, розовато-коричневая различной интенсивности; часто встречаются зерна с зональным внутренним строением.

Цирконы первой генерации, по-видимому, являются реликтами цирконов исходных пород, превращенных ладожским метаморфизмом в гранито-гнейсы, с этим ультраметаморфизмом связано образование цирконов второй генерации.

Обе генерации циркона, причем преимущественно вторая, присутствуют как в мигматизированных образованиях куполов, так и в качестве терригенной составляющей в породах ладожской формации. В мигматизированных гранито-гнейсах куполов на цирконах первых двух генераций часто наблюдаются тонкие, прозрачные, почти бесцветные каемки обрастаний циркона третьей генерации. Он заполняет также трещины и коррозионные углубления в цирконах ранних генераций.

Терригенные цирконы ладожской формации характеризуются преобладанием хорошо округленных зерен, с коэффициентом удлинения около 2, преимущественно второй генерации. Лишь крайне редко наблюдаются наросты неправильной формы циркона третьей генерации, заполнения им трещин и коррозионных углублений. Во всех зонах прогрессивного метаморфизма вплоть до появления первых мигматитов новообразованных зерен не наблюдается. Гранулитовая зона метаморфизма характеризуется уже преимущественно новообразованными длиннопризматическими зернами цирконов с удлинением около 3. Наряду с ними в небольшой пропорции (около 10%) присутствуют хорошо округленные зерна с корродированными или матовыми поверхностями, являющиеся реликтами терригенных цирконов.

Геохронологические данные [3] оценивают возраст гранито-гнейсовых куполов в 2750 ± 50 млн. лет. Это значение относится к цирконам обеих разновидностей и таким образом датирует время ультраметаморфизма, приведшего к образованию гранито-гнейсов. Этот процесс, по-видимому, полностью нивелировал U-Pb часы в цирконах первой генерации. 1870 ± 30 млн. лет назад имел место постладожский метаморфизм, возникла метаморфическая зональность. Постладожский метаморфизм привел к частичному либо полному нарушению U-Pb системы в цирконах ладожской формации и гранито-гнейсовых куполов, что хорошо видно на изохронной диаграмме с конкордией (рис. 1).

Все точки цирконов лежат в пределах треугольника, соединяющего значения возраста на конкордии в 2750, 1870 млн. лет с началом координат. Это говорит о том, что кроме нарушения U-Pb

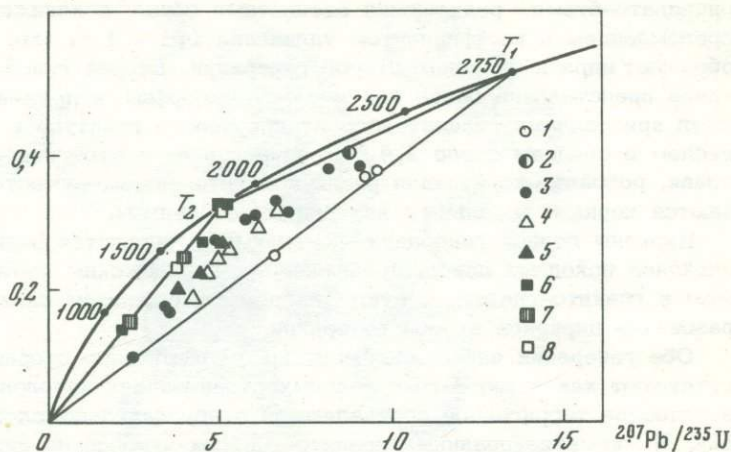
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 

Рис. 1. Изохронная диаграмма в координатах $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для северного Приладожья

1 - неизменные гранито-гнейсы; 2 - измененные гранито-гнейсы, ядра циркона; 3 - измененные гранито-гнейсы; 4 - кварциты, изографа биотита и граната; 5 - кварциты, изографа силлиманита; 6 - гнейсы гранулитовой фации метаморфизма; 7 - чарнокиты; 8 - карбонаты

системы при постладожском метаморфизме, она нарушалась еще вторично в близкое к современному время. Мы видим четкую закономерность в расположении точек - чем в более высокотемпературную зону метаморфизма мы попадаем, тем ближе к изохроне 1870 располагаются цирконы, т.е. тем сильнее была нарушена U-Pb система в них при постладожском метаморфизме, и, наконец, цирконы из гнейсов гранулитовой фации метаморфизма располагаются непосредственно на этой прямой, свидетельствуя о новом отсчете времени и, таким образом, датируя время постладожского метаморфизма.

В чем же состояло нарушение U-Pb системы в цирконах? Достаточно высокотемпературные условия метаморфизма позволяют сделать предположение о возможной потере радиогенного свинца цирконами. Этот процесс безусловно имел место, что будет продемонстрировано ниже, но был ли он единственным, ответственным за нарушение U-Pb системы?

Мы обратили внимание на закономерное возрастание содержания урана в цирконах при переходе в более высокотемпературные зоны метаморфизма. Эта закономерность соблюдается как для цирконов из мигматитов гранито-гнейсовых куполов, так и для цирконов из пород ладожской формации (см. таблицу). В трех первых образцах цирконов из неизменных гранито-гнейсовых куполов содержание урана составляет всего 0,01-0,02%, достигая 0,1% в цирконах из

мигматитов и гнейсов гранулитовой фации метаморфизма. Естественно было предположение о процессе вхождения урана в цирконы в более позднее время. Изучение распределения урана по объему кристаллов могло помочь в решении вопроса о времени и характере вхождения урана.

Изучение распределения урана в минералах успешно проводится в последнее время с применением методов осколковой радиографии и, в первую очередь, путем изучения распределения треков индуцированного деления урана [6, 7].

Нами было рассмотрено распределение треков индуцированного деления урана в цирконах из различных метаморфических зон Северного Приладожья. Радиография цирконов была получена на слюдяном детекторе при потоке нейтронов $(5-8) \cdot 10^{-4}$ нейтрон/см², при этом просчитываются плотности треков от содержаний урана в пределах 0,01-0,15%.

Для цирконов из неизмененных серых гнейсов куполов характерно низкое и равномерное распределение урана по всему объему зерен. Иную картину распределения треков демонстрируют цирконы из гранито-гнейсов, затронутых постладожским метаморфизмом. Здесь наблюдается резкое (4-5-кратное) обогащение внешних обрастаний, т.е. циркона третьей генерации ураном (рис. 2, а, б). Это обогащение ураном характерно и для трещинных заполнений в зернах, изредка фиксируются сильно радиоактивные новообразования.

В округлых цирконах ладожской формации, несмотря на почти полное отсутствие циркона третьей генерации, также наблюдается резкое обогащение внешних зон кристаллов ураном (рис. 3, а-г), наблюдаемые в ряде случаев наросты на кристаллах и заполнения трещин несут повышенные содержания урана (рис. 3, д-э).

Цирконы из гнейсов гранулитовой фации метаморфизма представлены в основном новообразованными более радиоактивными зернами циркона, однако все реликтовые, округлые кристаллы демонстрируют обогащение ураном внешних зон (рис. 4, а, б).

Эти данные свидетельствуют о добавлении к цирконам урана в ходе постладожского метаморфизма. Механизм добавления был различен в гранито-гнейсах куполов и в породах ладожской формации. В гранито-гнейсах, где метаморфизм приводил, по-видимому, к образованию локальных расплавов, имело место дорастание цирконов, образование оболочек новой генерации. Цирконы обогащаются ураном, однако в них отсутствуют такие несвойственные циркону элементы как свинец. С другой стороны, в породах ладожской формации имела место сорбция урана и других элементов из метаморфизирующих растворов корродированной поверхностью терригенных цирконов. В этом случае в циркон входили и такие несвойственные ему элементы как обыкновенный свинец, содержание которого в ряде проб достигало 30%.

Повышенные содержания урана в метаморфизирующих растворах связаны, скорее всего, с достаточно хорошо изученным процессом самоочищения породообразующих минералов от всех примесных элемен-

Таблица

Содержания урана и возраст по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в цирко-

Купол; порода	Содержание урана, %	Возраст, млн. лет
Гранито-гнейсовые купола		
Сортавальский; серый гнейс	0,019	2700
Кокасельский; серый гнейсо-гранит	0,014	2780
То же	0,018	2610
Кокасельский; розовый гнейсо-гранит	0,033	2465
То же	0,070	2405
"	0,065	2390
Импилхтинский; розовый мигматит	0,062	2350
Питкярантский; мигматит	0,084	2270
То же	0,114	2130

тов в ходе прогрессивного метаморфизма [8]. В тех случаях, когда метаморфизирующие растворы содержали и повышенные концентрации циркона, что более характерно для сланцевых ритмов метаморфических пород, происходило образование наростов новой генерации циркона. Пульсирующий характер метаморфизирующих растворов хорошо виден на рис. 4, в, г.

Возникшие 1870 млн. лет назад при постладожском метаморфизме новообразованные цирконы, либо фазы, обогащенные ураном, с течением времени стали представлять собой наиболее уязвимые участки кристаллов вследствие возникших радиационных нарушений. Для выявления нарушенных зон в кристаллах циркона показательные результаты травления приполированных шлифов минерала парами HF [9]. Мы проводили подобное травление цирконов из пород Северного Приладожья в течение нескольких секунд. Цирконы из неизменных гнейсов гранито-гнейсовых куполов практически не поддаются травлению за 1-2 минуты. Лишь самая поверхностная пленка и трещины в кристаллах несут следы изменения (рис. 5, а).

Совершенно иную картину травления демонстрируют цирконы из измененных гранито-гнейсовых куполов и метаморфических пород ладожской формации. Травление их в течение всего 5-10 сек парами HF выявляет обширные зоны изменения, локализующиеся по поверхности кристаллов. При этом в цирконах гранито-гнейсовых куполов четко вырисовываются внутренние ядра (рис. 5, б, в).

Нарушенные участки цирконов легко могли терять радиогенный свинец при воздействии на них поверхностных агентов, чем и объ-

нах из пород Северного Приладожья

Порода	Содержание урана, %	Возраст, млн. лет
Ладожская формация		
Кварцит, изограда биотита	0,035	2500
Кварцит, изограда биотита и граната	0,049	2360
То же	0,048	2225
Кварцит, изограда силлиманита	0,050	2315
То же	0,062	2300
"	0,057	2140
Гнейс, гранулитовая фация метаморфизма	0,081	1890
То же	0,110	1855
Чарнокит	0,090	1880

ясняется повторное нарушение U-Pb системы в близкое к современному время.

Легкость растворения нарушенной фазы в HF предоставляет возможность селективного удаления этой фазы и анализа лишь внутренних ядер циркона. Подобные операции были нами проведены для циркона из мигматита Уксинского гранито-гнейсового купола. Однако возраст, полученные для ядра циркона, также были дискордантны, и на изохронной диаграмме (рис. 1) точка циркона оказалась непосредственно на прямой 2750 - 1870. Поскольку содержание урана в ядре составило всего 0,012%, единственным процессом, ответственным за дискордантность значений возраста, могла быть потеря радиогенного свинца при постладожском метаморфизме. Нарушений, отвечающих современному моменту, ядро цирконов не несет.

Таким образом, цирконы из метаморфических пород Северного Приладожья могут рассматриваться как двухфазные образования - ядра, возрастом 2750 млн. лет, испытавшие потерю радиогенного свинца 1870 млн. лет назад, и внешняя, обогатенная ураном фаза, возникшая либо реоморфизованная 1870 млн. лет назад, теряющая радиогенный свинец в настоящее время.

Вскрытие такой сложной истории жизни метаморфических пород и минералов, ее слагающих, было бы невозможно без всестороннего изучения аксессуарных минералов, и здесь исключительно ценную информацию дает изучение распределения треков индуцированного деления урана, а также выявление нарушенных участков кристаллов методами селективного травления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pidgeon R.T., O'Neil J.R., Silver L.T. Uranium and lead isotopic stability in a metamict zircon under experimental hydrothermal conditions. — *Science*, 1966, 154, 1538–1540.
2. Шестаков Г.И. Диффузия свинца в монаците, цирконе, сфене, апатите. — *Геохимия*, 1972, № 10.
3. Тугаринов А.И., Бибикова Е.В., Шулешко И.К., Грачева Т.В., Ляликов А.В. Соотношение архея и нижнего протерозоя Карелии. — В кн.: *Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленения Кавказско-Карпатской системы*. М.: Наука, 1977.
4. Судовиков Н.Г., Глебовицкий В.А., Сергеев А.С., Петров В.П., Харитонов А.Л. Геологическое развитие глубинных зон Подвижных поясов (Северное Приладожье). Л.: Наука, 1970.
5. Великославинский Д.А. Сравнительная характеристика регионально-го метаморфизма умеренных и низких давлений. М.: Наука, 1972.
6. Grauert B., Seitz M.G., Soptrayanova G. Uranium and lead gain of detrital zircon studied by isotopic analyses and fission track mapping. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1974, 21.
7. Комаров А.Н. Радиографические методы в минералогических и геохимических исследованиях. — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1968, № 1.
8. Ермолаев Н.П. Физико-химические закономерности перераспределения радиоактивных элементов при прогрессивном метаморфизме горных пород. — В кн.: *Радиоактивные элементы в горных породах*. Новосибирск: Наука, 1975.
9. Krogh T.E., Davis G.L. Alteration in zircons with discordant U-Pb ages. *Carnegie Institution of Washington. — Year Book*, 1974, 73, 560.

Н. Н. Щербак, Г. Д. Елисева, Е. Н. Бартницкий,
Н. Ю. Левковская, О. П. Шаркин, Г. Я. Терец,
В. Д. Овсиенко, В. В. Рябоконт

ПРИРОДА ДИСКОРДАНТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ИЗОТОПНОГО ВОЗРАСТА ЦИРКОНОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Как известно, дискордантность возрастных значений U-Th-Pb системы обусловлена тремя главными факторами – гетерогенным составом минерального вещества, нарушением замкнутости системы и введением поправки на примесный свинец. Исходя из этих предположений, мы отобрали цирконы из гранитоидов, метаморфических пород и эффузивов разновозрастных комплексов докембрия Украинского щита (табл. 1).

Геологически самыми молодыми образованиями, из которых выделен циркон, являются кварцевые порфиры овручской серии (обр. 2). Эти породы имеют четкое стратиграфическое положение, залегая в виде покрова мощностью около 100 м на коре выветривания гранитов коростенского комплекса.

Гранодиориты осницкого комплекса (обр. 5076) в настоящее время убедительно датируются изохронными методами в 2100 млн. лет. Эти породы претерпели существенное преобразование в более позднее время.

Стратиграфическое положение лейкократовых гнейсов нижнего Прбужья (обр. 100) менее определено. По данным U-Th-Pb метода они гранитизированы в нижнем протерозое.

Самые древние образования среди изученных образцов – это метабазиты западно-приазовской серии, которые мы наблюдаем в виде субстрата в мигматите (обр. 1162). В настоящее время геологически и радиологически доказано, что породы этой серии принадлежат архею. Субстрат мигматита (обр. 1160) представлен биотитовыми гнейсами нижнепротерозойского возраста. Мигматиты обр. 1162 по петрографическому составу близки к гранодиориту, а обр. 1160 – граниту. Но в обоих случаях отчетливо выражена полосчатая структура с хорошо сохранившимся субстратом, особенно в обр. 1162.

Все монофракции циркона были тщательно минералогически изучены. При этом особое внимание обращалось на выявление разновидностей циркона, установление регенерационных оболочек, определение количественного соотношения реликтового и новообразованного цирконов, а также степени сохранности его кристаллов. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Циркон из кварцевых порфиров овручской серии (рис. 1, а) и гранодиоритов осницкого комплекса (рис. 1, б) отчетливо идиоморфен. По комбинации граней первый принадлежит цирконовому, второй – гиа-

Таблица 1

Минералогическая характеристика цирконов

Номер пробы	Место отбора	Порода	Форма зерен*			Габитус кристаллов**				Размер, мм
			А	В	С	Сл	К	Г	Ц	
2	Овручская серия, нижняя эбрана-ковская свита, с. Подви-ледники	Кварцевый порфир	100	-	-	-	-	-	100	0,10-0,30
5076	СЗ часть шита, оо-ницкий комплекс, карьер Яровский, п. Томаш-город	Гранодиорит	90	10	-	-	-	100	-	0,07-0,30
100	Нижнее Побужье, район г. Вознесенска	Гнейс лейко-кратовый	5	80	15	10	30	60	-	0,02-0,30; преобладают 0,05-0,15
1160	Приазовье, центрально-приазовская серия, с. Юрьевка	Мигматит	70	30	-	10	30	60	-	0,10-0,15 редко до 0,40
1162	Приазовье, западно-приазовская серия, с. Стульево	Мигматит	70	30	-	-	80	20	-	0,10-0,25 до 0,60

Примечание. *А - идиоморфные кристаллы, В - субидиоморфные кристаллы, С - округленные зерна, **Сл - сложноограненный, К - копьевидный, Г - гнацинтовый, Ц - цирконовый.

Удлинение	Цвет, прозрачность, блеск	Внутреннее строение	Характер поверхности
< 2,0-15% > 2,0-85%	Розовый, прозрачный - 15% Ржаво-бурый, слабо прозрачный - 85%	Слабо зонален, включений мало - 15% Отчетливо зонален, изобилует включениями, трещиноватый - 85%	Гладкая, блестящая Из-за железистых пленок и корочек зернистая или бугристая
< 2,0-10% > 2,0-90%	Розовый, прозрачный, стеклянистый - 10% Серовато-розовый, слабо прозрачный - 90%	Часть кристаллов (10%) с едва заметной зональностью и без включений, остальная (90%) отчетливо зональна, часто асимметричный рост, сильно трещиноватые	Слабо корродирована, поверхности зернистые
< 2,0-77% > 2,0-23%	Желтовато-серый - 40% Розовый и розовато-серый - 55% Коричневый - 50%	Неоднороден, прозрачные высокопреломляющие ядра обрастают более низкопреломляющими оболочками толщиной 0,01-0,05 мм, регенерированный материал составляет 15-20%	Зернистая, у слабо регенерированных зерен видны углубления-следы транспортировки
< 2,0-30% > 2,0-70%	Розовый, прозрачный, алмазный - 30% Желтовато-бурый, слабо прозрачный - 70%	Неоднороден, 40-50% кристаллов содержит ядра или имеет черные непрозрачные сердцевинки, от которых в наружную прозрачную оболочку отходят черные радиально-лучистые трещины	Гладкая, блестящая
< 2,0-20% > 2,0-80%	Розовато-сиреневый до темнокоричневого, слабо прозрачный	Основная масса кристаллов имеет волокнисто-зональное строение, включений мало, трещиноватость средняя, 1-3% имеет ядра.	Гладкая, блестящая

Таблица 2
Изотопный возраст цирконов

Номер образца	Содержание, %		Изотопный состав свинца, %		
	Pb	U	204	206	
2	0,0314	0,0401	0,819	45,59	
5076	0,0095	0,0428	0,214	65,91	
100	0,0246	0,0657	0,424	64,49	
1160	0,0144	0,0232	0,542	55,34	
1162	0,0473	0,0570	0,409	60,62	

Примечание.

*Поправка на обыкновенный свинец вносилась по отношениям: для обр. 2 - 15,88; 15,38; 35,53; для обр. 5076 и 100 - 15,29; 15,25; 34,94; для обр. 1160 и 1162 - 13,79; 14,76; 33,52.

Изотопный состав свинца, %		Возраст, млн. лет*		
207	208	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$
15,90	37,69	1675	1685	1680
10,14	23,73	1830	975	1275
13,87	21,22	2100	1465	1740
16,66	27,46	2700	1925	2325
16,03	22,94	2710	2765	2735

Таблица 3
Результаты кислотной обработки цирконов*

Номер образца	Условия кислотной обработки	Содержание, %		Изотопный	
		Pb	U	204	
2	Циркон после обработки 1н HNO ₃	0,0129	0,0379	0,12	
	*Кислотная вытяжка	0,0185	0,0022	1,306	
5076	Циркон после обработки 50% HNO ₃	0,0143	0,0396	0,14	
	Кислотная вытяжка	0,0171	0,0013	1,386	
5076	Циркон после обработки 50% HNO ₃	0,0078	0,0350	0,046	
	*Кислотная вытяжка	0,0017	0,0078	0,943	
100	Циркон после обработки 50% HNO ₃	0,0181	0,0584	0,056	
	*Кислотная вытяжка	0,0065	0,0073	1,466	
1160	*Циркон после обработки 50% HNO ₃	0,0093	0,0211	0,161	
	Кислотная вытяжка	0,0051	0,0021	1,237	
1162	Циркон после обработки 50% HNO ₃	0,0207	0,0553	0,065	
	*Кислотная вытяжка	0,0266	0,0017	0,677	

Примечание. * Содержание Pb и U рассчитано по разности с общим количеством в исходном образце (табл. 2).

состав свинца, %			Возраст, млн. лет		
206	207	208	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$
73,76	8,96	17,14	1630	1625	1630
25,94	20,74	52,02	-	-	-
72,74	9,20	17,90	1650	1685	1665
22,88	21,50	54,23	-	-	-
75,47	9,70	14,79	1955	1150	1480
22,05	12,15	64,86	-	125	-
80,04	11,25	8,66	2150	1630	1875
21,16	21,18	56,22	-	-	-
70,47	14,56	14,81	2680	1950	2325
27,74	20,48	50,54	2930	1710	2330
75,95	14,49	9,49	2695	1835	2270
48,69	17,23	33,41	2730	-	-

цинтовому типу. Как в кварцевом порфире, так и в гранодиорите содержится небольшое количество (15–20%) прозрачных изометричных кристаллов без включений с едва заметной зональностью. Остальная масса циркона имеет столбчатый облик, отчетливо зональна, со следами асимметрического роста, большим количеством включений и меньшей прозрачностью. Обилием включений особенно отличаются цирконы из кварцевых порфиров. Для них же характерны железистые пленки и корочки, обуславливающие слабую прозрачность зерен.

Цирконы из гранодиоритов слабо корродированы, что проявляется в виде изъеденной поверхности, тусклом блеске и закругленности реберных форм отдельных кристаллов. Трещиноватость циркона интенсивная. Трещины пересекают кристалл во всевозможных направлениях.

В метаморфических породах – лейкократовом гнейсе (обр. 100) и мигматите (обр. 1162, 1160) циркон неоднороден.

Гетерогенность циркона из лейкократового гнейса (обр. 100) выражается в обрастании округлых ядер маломощными (0,01 – 0,05 мм) оболочками (рис. 1, в). Контрастность оболочки и ядра резко выступает благодаря их различному строению и двупреломлению. Помимо образования оболочек регенерация проявляется в появлении самостоятельных коричневых кристаллов (5%), аналогичных по характеру строения и двупреломления регенерированным оболочкам. В общей сложности новообразованный материал составляет 15–20% фракции. Интенсивность регенерации сказывается на появлении у циркона желтовато-коричневой окраски и потере прозрачности. Трещиноватость характерна только для ядер. Трещины, рассекающие однородное высокопреломляющее ядро, не проходят в низкопреломляющую регенерированную зональную оболочку. Последнее свидетельствует о том, что трещиноватость в ядрах появилась до их регенерации.

Кроме того, преобладание синевелированной розовато-серой окраски у нерегенерированных зерен может указывать на их температурный прогрев [1].

Округлая форма зерен, преобладающие коэффициенты удлинения меньше 2,0, характер поверхности зерен, частые углубления от следов транспортировки свидетельствуют о том, что основная масса циркона принадлежит кластогенному типу. Размер зерен циркона отвечает алевролитовой фракции осадочных пород, а их разброс – слабой сортировке осадка [2].

Циркон из мигматита (обр. 1160) состоит из 70% розовых прозрачных изометричных кристаллов и 30% – слабо прозрачных, ржаво-бурых. Последние в центральных частях содержат ядра или имеют темные непрозрачные сердцевинки (рис. 1). Четкие радиально-лучистые трещины отходят от непрозрачных сердцевин в наружную прозрачную оболочку. Особенности внутреннего строения ядер и морфология кристаллов имеют сходство с особенностями цирконов из мигматитов (обр. 1162).

В цирконе из мигматитов западно-приазовской серии (обр. 1162, рис. 1, б) ядра идиоморфных очертаний наблюдаются только в 3–4% кристаллов. Для этих цирконов характерен копьевидный габитус и цветовая зональность, наблюдаемая в поперечных сколах под бинокляром. Однако при нагревании до 400° окраска зон нивелируется, и циркон становится однородным желтовато-серым.

Изотопный возраст исследуемых цирконов приведен в табл. 2. Образцы 2 цирконов и 1162 характеризуются сходящимися значениями возраста по всем изотопным отношениям, тогда как для образцов 5076, 100, 1160 получены дискордантные значения возраста.

Все исследуемые цирконы характеризуются повышенным содержанием изотопа ^{204}Pb (особенно обр. 2).

В литературе [3,4] имеются указания на то, что предварительная кислотная обработка цирконов уменьшается дискордантностью значений возраста. В связи с этим нами проводились исследования по обработке вышеуказанных цирконов азотной кислотой различных концентраций. Все цирконы в растертом виде обрабатывались 50%-ным раствором азотной кислоты в течение 15 мин при температуре 80–90°C. Кроме того, обр. 2 подвергался кислотной обработке 1 н раствором азотной кислоты при тех же условиях. В обработанных кислотами цирконах и кислотных вытяжках определялся изотопный состав свинца, а также содержание свинца и урана методом изотопного разбавления. Результаты представлены в табл. 3.

Обработкой циркона из кварцевых порфитов (обр. 2) 1 н HNO_3 извлекается 54% свинца, изотопный состав которого отвечает обыкновенному. При обработке циркона 50% раствором HNO_3 , количество извлеченного свинца увеличивается до 59%, а изотопный состав его несколько изменяется в сторону незначительного обогащения радиогенными изотопами. Оба варианта обработки практически не изменяют содержания урана в исходном минерале. Сходящиеся значения возраста в минерале практически сохраняются.

Из циркона гранитоидов (обр. 5076) в результате обработки 50% HNO_3 извлекается по 18% урана и свинца, причем изотопный состав последнего характеризуется повышенным содержанием радиогенного изотопа ^{206}Pb . Дискордантность возрастных значений, обусловленная избытком урана, несколько уменьшается. Наличие избыточного урана вызвано присутствием инородной урансодержащей минеральной формы (вероятно силикатов урана). С помощью рентгеновского микронзондового анализатора УХА-5 установлено наличие множественных включений. Размеры их до 10 × 25 мкм, содержание урана в них более 1,5 %, что намного выше, чем в минерале-хозяине.

В цирконе из лейкократовых гнейсов (обр. 100) обработкой 50% HNO_3 извлекается 11% урана и 26% свинца, изотопный состав которого отвечает обыкновенному. Учитывая селективное извлечение урана и нарушенность зерен циркона, можно полагать, что дискор-

Таблица 4

Концентрация химических элементов (вес. %), в цирконах по данным рентгеновского микрозондового анализа

Номер образца	Форма объекта, распределение элемента	U	Pb	Zr	Hf
2	Зерна, гомогенные	0,017	0,014	47,30	0,83
	Отдельные зерна	до 0,035	0,039	Не опр.	Не опр.
5076	Зерно, гомогенное	0,038	0,010	48,76	1,45
	включения (ураносиликат?)	до 1,59	0,0	0,33	0,76
100	Зерна, гомогенные	0,009	0,01	48,10	1,07
	Отдельные зерна	0,09	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Зерна, гомогенные	0,00	0,010	47,20	1,25
1160	Зерна, периферийная часть	0,00	0,013	48,05	1,38
	центральная часть	0,17	0,121	46,83	1,68
1162	Зерна округлые, гомогенные	0,033	0,042	47,90	1,45
	Зерна удлинённые, гомогенные	0,022	0,045	48,07	1,42

достоинство возрастных значений обусловлена недавним привнесением урана в циркон. К этому выводу приводят и данные рентгеновского микрозондового анализа, показывающие резкое увеличение содержания урана в отдельных зернах циркона (табл. 4).

Циркон из мигматитов центрально-приазовской серии (обр. 1160) в результате обработки теряет 9% урана и 35% свинца, несколько обогащенного радиогенными изотопами. Этим обусловлен одинаковый характер дискордантности значений возраста в исходной пробе, после обработки и в кислотной вытяжке.

Циркон из мигматитов гранодиоритового состава (обр. 1162) после обработки 50%-ной HNO_3 теряет 56% свинца, состоящего наполовину из радиогенного. Уран практически не извлекается при обработке кислотой. Изотопный состав извлеченного уранового радиогенного свинца идентичен изотопному составу свинца исходного циркона, не обработанного кислотой. Селективное поступление свинца в раствор, видимо, обусловлено нахождением этой доли радио-

генного свинца в нарушенных участках зерен циркона. Этот свинец, вероятнее всего, поступал из геологических образований, по возрасту одинаковых с цирконом, и был захвачен им в недавнее время.

Таким образом, для всех изученных цирконов установлено, что при обработке их 50%-ным раствором HNO_3 происходит преимущественно удаление обыкновенного свинца. В результате этого должна устраняться дискордантность, вносимая введением поправки на обыкновенный свинец.

Кислотная обработка цирконов позволяет также выявить дискордантность U-Th-Pb возрастных значений, вызванную более поздним привнесом урана и свинца. Обусловленная этим дискордантность, в принципе, может быть устранена путем предварительной обработки кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хильтова В.Я., Шулешко И.К., Борисова К.Д. Окраска циркона из архейских пород Восточного Саяна. - Геология и геофизика, 1967, № 9.
2. Poldervaart A. Zircons in sedimentary rocks. - Amer. J. Sci., 1955, 253.
3. Silver L.T., Deutsch S. Uranium lead isotopic variations in zircons. - J. of Geolog., 1963, 71.
4. Krogh T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination. - Geoch. et Cosm. Acta, 1973, 37, 485.

С. Л. Миркина, Б. Я. Хорева

К ВОПРОСУ ДАТИРОВАНИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СВИНЦОВЫМ МЕТОДОМ ПО АКЦЕССОРНЫМ МИНЕРАЛАМ

Радиоактивные акцессорные минералы являются неременной составной частью всех метаморфических и магматических пород и поэтому издавна используются для определения возраста этих пород свинцовым методом. Акцессорные минералы кристаллизуются на различных этапах формирования горных пород в период их становления, а также в период их последующего преобразования, нередко значительно оторванного во времени от образования породы.

В интрузивно-магматических гранитоидных породах акцессорные минералы (циркон, монацит, ортит и др.) образуются, как правило, самыми последними на постмагматической стадии. Учитывая геологически незначительную длительность формирования интрузивных гранитоидных пород, а также устойчивость их к последующим воздействиям, возраст, полученный свинцовым методом по акцессорным минералам, можно относить и к породам.

Акцессорные минералы метаморфических пород, в отличие от интрузивных, четко разделяются на первичные и вторичные. Первичные акцессорные минералы в метаморфических породах, так же как и в магматических, образуются позже породообразующих минералов в связи с процессами гранитоидного ультраметаморфизма и гранитизации. В архейских гранито-метаморфических комплексах процессы стратификации, метаморфизма и гранитообразования сближены во времени, поэтому первичные акцессорные минералы характеризуют время образования архейских метаморфических пород и гранитогайсов.

В постархейских полифациально метаморфизованных стратифицированных осадочно-вулканогенных толщах первичные акцессорные минералы образуются на регрессивном (метасоматическом) этапе процессов метаморфизма, оторванном во времени от стратификации субстрата. В этом случае свинцово-изотопный возраст акцессорных минералов характеризует время процессов наложенного, зонального метаморфизма.

Вторичные акцессорные минералы в метаморфических породах имеют двойное происхождение: 1) минералы, образующиеся в результате регенерации (перекристаллизации) первичных акцессорных минералов, при этом ядро принадлежит первичному минералу (например, циркону), а вокруг него образуются каймы циркона, возникшие в результате регенерации первичных кристаллов; 2) минералы, образующиеся в результате разложения первичных породообразую-

ших минералов при наложенных процессах метасоматоза с привнесением урана и тория. К ним относятся сфен, апатит, магнетит и др. Они широко распространены в архейских амфиболитах и роговообманковых гнейсах, подвергшихся постархейской метасоматической гранитизации.

Свинцово-изотопный возраст вторичных акцессорных минералов метаморфических пород или характеризует время протекания конкретного более позднего процесса преобразования этих пород или не датирует никакого геологического процесса в случае нарушения изотопного равновесия в них свинец-урановой или свинец-ториевой системы.

Для акцессорных минералов из интрузивно-магматических гранитоидных пород, а также первичных минералов метаморфических пород, как правило, характерен конкордантный набор возрастных значений и полученные по ним датировки близки ко времени образования этих пород. Вторичные же акцессорные минералы обычно отличаются дискордантностью, правильная интерпретация которой и установление возраста пород, наиболее близкого к истинному, возможны только при совместном радиологическом и петрографо-минералогическом изучении этих минералов.

Необходимость комплексного изучения анализируемого материала мы хотим продемонстрировать на нескольких примерах из нашей практики анализа акцессорных минералов, выделенных из пород со сложной геологической историей.

Примером вторичных акцессорных минералов, относящихся по приведенной выше классификации к первой группе, являются цирконы из архейских метаморфических пород и гранитогнейсов Могочинской серии и Станового комплекса Забайкалья.

Циркон № 3174^б (образец Г.В.Александрова) выделен из гранито-гнейсов нижнего архея Могочинской серии Забайкалья. По минералого-петрологическим данным эти цирконы образовались в процессе наложенной гранитизации в результате полной переработки первичного циркона. Они претерпели впоследствии воздействие процессов регенерации, которые выражены в шлифах следующим образом: округлые мелкие зерна подвергаются собирательной перекристаллизации с образованием псевдокристаллов. В некоторых участках ядра древнего метамиктного циркона обрастают каемками регенерированного минерала.

Результаты анализа циркона, приведенные в табл. 1, показывают дискордантность, характерную для эпизодической потери свинца. Наиболее близко к истинному в этом случае возраст, вычисленный по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - 1775¹ млн. лет [1, 2, 3], но и он может быть занижен при выносе свинца в средней части временного интервала жизни минерала. Совпадение датировок, полученных по отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ - около 840 млн. лет -

¹ При вычислении возраста поправка на обыкновенный свинец вносилась по табличным данным: 14,50;15,34;34,08.

Таблица 1

Результаты анализа аксессуарных минералов Забайкалья*

№ образца	Минерал	Содержание, %**			Изотопный состав	
		U	Th	Pb	204	206
3174 ^б	Циркон	0,162	0,105	0,0311	0,32****	64,98
17	Циркон	0,300	0,011	0,012	0,11****	77,71
989 ^а	Сфен	0,017	0,018	0,0034	0,833	39,211
	Апатит	0,0035	0,00076	0,0012	1,126	35,443
949	Сфен	0,031	0,014	0,0047	0,956	40,855
	Апатит	0,004	0,0016	0,0016	1,178	32,956
	Полевой шпат	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1,374	24,141
946	Сфен	0,028	0,018	0,0026	0,551	54,830
	Апатит	0,004	0,0012	0,0013	1,134	34,475
	Полевой шпат	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1,367	25,615
18	Ортит	0,0105	0,847	0,26	0,440	10,410

Примечание.

* Изотопный анализ всех образцов выполнен А.П. Чухониним.

** Содержания урана и тория определены с ошибкой $\pm 5\%$; свинца - $\pm 1\%$. Ошибка определения изотопного состава свинца составляет 0,2-0,4% при 95% интервале доверительной вероятности.

возможно не случайно, а соответствует позднепротерозойской тектоно-магматической активизации этого региона, установленной по геологическим данным. Этот процесс не сопровождался метасоматическим гранитообразованием, а потому можно говорить только о термальном воздействии, с которым был связан частичный вынос свинца из циркона, а также наблюдаемая в шлифах перекристаллизация породообразующих минералов гранито-гнейсов.

Справедливость приведенных рассуждений подтверждается результатами определения времени гранитизации гранито-гнейсов могочинской серии по валовым пробам свинцово-изохронным методом. Так, по свинец-свинцовой изохроне, уравнение которой $y = (0,123 \pm 0,014)x + (13,24 \pm 0,25)$, получен возраст 2020 ± 180 млн. лет. Таким образом, возраст циркона, вычисленный по этим же отношениям, действительно несколько занижен. Угловым коэффициентом свинец-ториевой изохроны $y = (0,0347 \pm 0,0045)x + (36,48 \pm 0,32)$ соответствует возрасту 700 ± 80 млн. лет, следовательно, ториевая система гранито-гнейсов так же как и циркон, фиксирует процесс позднепротерозойской тектономагматической активизации региона.

свинца, %**		Возраст, млн. лет***				
207	208	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
11,28	23,42	842	1128	838	1775	
10,48	11,70	226	456	1900	1915	
14,148	44,808	349	351	510	340	
18,236	45,195	366	375	826	456	
15,938	42,251	267	257	449	183	
18,738	47,128	336	297	532	-	
21,239	52,246	-	-	-	-	
10,911	33,708	301	301	428	322	
18,391	46,000	316	329	768	516	
21,253	51,765	-	-	-	-	
6,710	82,440	442	460	-	-	

*** При вычислении возраста использовались константы: $\lambda_{238} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1}$;
 $\lambda_{235} = 9,72 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1}$.

**** Поправка на обыкновенный свинец вносилась по табличным данным 14,50:
: 15,34:34,08.

Вынос свинца из циркона подтверждается радиогенным изотопным составом свинца проанализированных полевошпатовых фракций гранито-гнейсов: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,51$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 39,07$.

Циркон № 17 (образец Б.Я.Хоревой) выделен из двуслюдяных гнейсов восточной части Становой области Алдано-Станового щита. Гнейсы содержат вторичный мусковит, образование которого связано с наложенной мигматизацией и гранитизацией. Возрастные данные, полученные для этого циркона (табл. 1), характерны для минерала, претерпевшего привнос урана, что подтверждается данными микрозондового анализа¹. В краевых частях некоторых зерен, преимущественно в микротрещинах, отмечаются повышенные концентрации урана – до целых процентов по сравнению с содержанием его в центральных частях зерен (<0,03%). Привнос этот может быть связан с наложенной мигматизацией и гранитизацией. Возможность привноса урана обсуждается в современной литературе [4] и экспе-

¹ Микрозондовый анализ этого и всех других образцов выполнен В.В. Павшуковым.

риментально доказывається путем моделювання природних процесів [5]. Найбільше достовірний вік утворення мінерала ~1900 млн. лет, який відповідає часу мигматизації і гранітизації метаморфічних порід. Останні мають передположително архейський вік, що підтверджується даними, отриманими свинцево-ізохронним методом А.Д.Іскандерової і А.А.Неймарком по валовій пробі метаморфічних порід - 3600-3800 млн. лет.

Прикладом другої групи вторинних акцесорних мінералів являються сфени і апатити гнейсо-гранітів малханського комплексу. Ці породи складають серію граніто-гнейсових куполів, розвиваючихся автохтонно в пізньархейському кристалічному фундаменті. З гнейсо-гранітів досліджені мономінеральні фракції трьох когенетичних груп сфенів і апатитів (зразки Л.А.Козубової), утворення яких пов'язано з палеозойською тектоно-магматическою активізацією порід архейського фундаменту Селенгіно-Яблонової зони. Кристали мінералів тріщинуваті і в деяких випадках в апатитах тріщини виконані рудною пилю, що свідчить про вплив на них більш пізніх процесів. Хоча мінерали були попередньо оброблені кислотою і дослідження мікрозондовим аналізом не виявили в них сторонніх включень, всі вони містять велику кількість звичайного свинцю (див. табл. 1) і відрізняються дискордантністю обчислених значень віку. В зв'язі з цим до них були застосовані графо-аналітичний метод обробки експериментальних даних [6]. В системі координат

$$\frac{208\text{Pb}}{204\text{Pb}} - \frac{232\text{Th}}{204\text{Pb}}$$

с хорошою апроксимацією точок до прямої лінії отримана ізохрона, що відповідає віку 423 млн. лет (рис. а), а для уранової системи по трьох різних ізохронах (рис. б-в) отримані датировки 290-296 млн. лет. Перше значення віку відповідає часу утворення мінералів і свідчить про ранню, непалеозойську регенерацію архейського фундаменту. Цей вік збігається з віком ортита № 18 (зразок П.І.Налетова) з ранньпалеозойських інтрузивних гранітоїдів джидинського комплексу, розміщених також в Селенгіно-Яблонової зоні (див. табл. 1-442 і 460 млн. лет).

Уранова система в цих мінералах виявилася відкритою під впливом пізньпалеозойської тектоно-магматическою активізації по-

Ізохрони для акцесорних мінералів малханського комплексу

а - торій-свинцева: $Y = (0,02114 \pm 0,00213)x + (38,43 \pm 1,10)$; $T = (423 \pm 40)$ млн. лет; б - уран-свинцева: $Y = (0,0466 \pm 0,00206)x + (19,50 \pm 1,59)$; $T = (296 \pm 11)$ млн. лет; в - актиноуран-свинцева: $Y = (0,333 \pm 0,0203)x + (15,30 \pm 0,11)$; $T = (296 \pm 15)$ млн. лет; г - ізохрона з конкордією: $Y = (0,00956 \pm 0,00053)x + (0,0428 \pm 0,0041)$; $T = (290 \pm 12)$ млн. лет

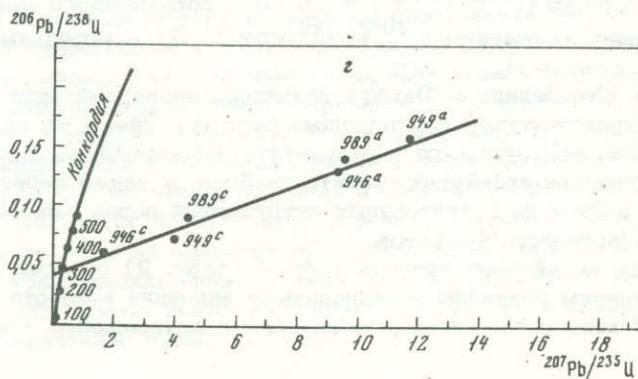
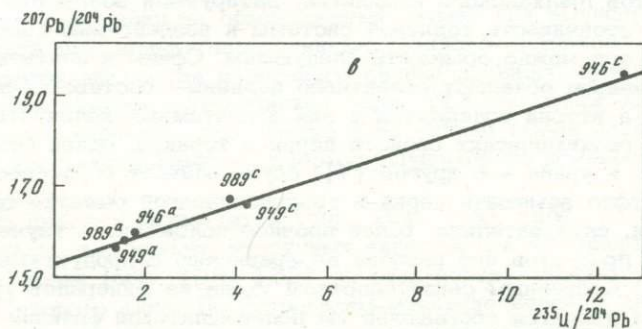
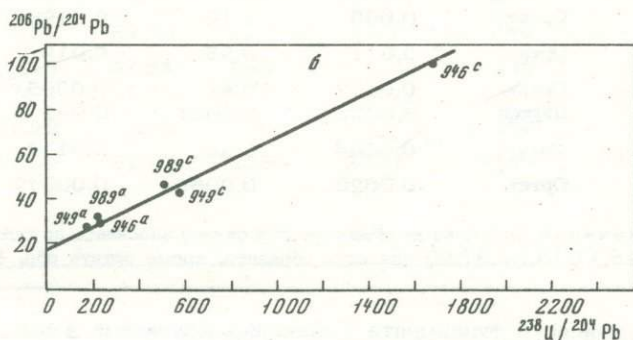
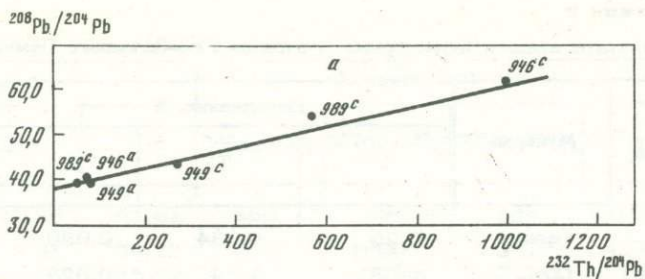


Таблица 2

Результаты анализа аксессуарных минералов Юго-Западного Памира*

Номер образца	Минерал	Содержание, %			Изотопный	
		U	Th	Pb	204	
152	Сфен	0,25	0,034	0,060	1,10	
105	Ортит	0,081	1,14	0,028	< 0,01	
	Сфен	0,26	0,22	0,038	0,72	
190	Ортит	0,065	1,15	0,0196	< 0,01	
4/71	Ортит	0,011	0,95	0,019	0,48	
3/71	Ортит	0,0187	0,41	0,0305	1,15	
	Циркон	0,0052	0,0061	0,092	1,39	
1/71	Ортит	0,0108	0,49	0,0114	0,72	
8	Ортит	0,0020	0,0065	0,00577	1,18	

* Примечание. Поправка на обыкновенный свинец вносилась по табличным данным 18,11:15,82:37,95 для всех образцов, кроме ортита обр. 8.

род архейского фундамента Селенгино-Яблоновой зоны и гнейсогранитов Малханского комплекса, датируемой возрастом ~300 млн. лет. Устойчивость ториевой системы к воздействию наложенных процессов можно объяснить следующим. Сфены и апатиты из гнейсогранитов обладают селективно цериевым составом редких земель, а иттрий содержится в них в ничтожных количествах. Близость геохимических свойств церия и тория, с одной стороны, и иттрия и урана – с другой [7], обуславливает способность тория изоморфно замещать церий в кристаллической решетке сфена и апатита и, следовательно, более прочное положение в изученных минералах продуктов его распада по сравнению с продуктами распада урана. Косвенным свидетельством ухода из минералов уранового свинца является обогащение им полевошпатовой фракции этих же образцов пород ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,74$ – современного модельного возраста по сравнению с $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37,87$ – модельный возраст ~500 млн. лет).

На Юго-Западном Памире изучались первичный ортит из архейских гранито-гнейсов, вторичные ортиты и сфены из очковых мигматитов, образующихся в результате наложенной метасоматической гранитизации архейских гранито-гнейсов, а также первичные ортиты и циркон из гранитоидных интрузивных пород Койтезекского и Звор-Даринского массивов.

Для архейского гранита (обр. 8, табл. 2) по всем изотопным отношениям получены конкордантные значения возраста (2330–2380 млн. лет), которые совпадают с датировками, полученными

состав свинца, %			Возраст, млн. лет			
206	207	208	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
39,14	17,95	41,81	360	294	338	-
17,46	8,31	74,23	363	1600	341	4230
48,41	15,55	35,32	384	716	319	2105
15,85	9,45	74,70	351	1760	291	4560
10,72	7,50	81,30	278	-	290	-
22,86	18,15	57,84	246	-	248	-
27,41	20,04	51,16	293	-	-	-
16,06	11,22	72,00	238	-	240	-
29,06	18,69	51,07	2380	2350	2380	2330

свинцово-изохронным методом по валовой пробе гранито-гнейсов [8]. В качестве поправки на обыкновенный свинец при вычислении возраста ортита был принят определенный свинцово-изохронным методом [8] изотопный состав первичного свинца древнего субстрата - биотитовых гнейсов шахдаринской серии (13,49:14,22:32,87), так как наиболее вероятно, что именно этот свинец могли захватить ортиты из гранито-гнейсов, сформировавшихся из древнего субстрата.

Ортиты из очковых мигматитов (обр. 105, 190, табл. 2) можно рассматривать как пример вторичных акцессорных минералов первого типа, а сфены (обр. 105, 152) из этих пород - как вторичный минерал второго типа. По петрографо-минералогическим данным ортит и сфен в очковых мигматитах являются новообразованиями, но в породах сохраняются все признаки их образования за счет (соответственно) акцессорных и породообразующих минералов архейских гранито-гнейсов. Так, например, в шлифах можно наблюдать, как сфен концентрируется в зонах вторичного рассланцевания, к которым приурочен вторичный биотит, замещающий амфибол. Последний всегда сохраняется в реликтах. Кальций, вынесенный из амфибола в процессе его биотитизации, идет на образование сфена. Первичный архейский ортит присутствует в этих же породах вдали от зон гранитизации, а в их пределах образуется новый ортит, совершенно иного кристаллохимического типа. Архейский и вторичный ортит очковых мигматитов резко отличаются по составу и кристаллохимическим характеристикам.

Результаты анализа акцессорных минералов из очковых мигматитов приведены в табл. 2 (обр. 105, 152 и 190). Все изученные минералы по отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ дают конкордантные значения возраста в пределах 340–380 млн. лет. Этот возраст характеризует время образования вторичных акцессорных минералов и отвечает времени инверсии тектонического режима в миогеоантиклинальном поднятии зоны Юго-Западного Памира. Завышенные значения возраста, полученные для ортитов по отношению $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} \sim 1700$ млн. лет следует, по-видимому, отнести за счет реликтов архейского ортита. Изучение флогопитовых месторождений Юго-Западного Памира, образование которых по данным Rb-Sr метода относится приблизительно к 1700 млн. лет [8], показывает, что в связи с этими процессами не происходило образования новых ортитов и заметного кристаллохимического изменения архейских ортитов, сохраняющихся в гранито-гнейсах.

В интрузивных койтезекских гранитоидах акцессорные минералы представлены ортитами и цирконом (обр. 4/71, 3/71 и 1/71, табл. 2), которые дают согласующиеся значения возраста в интервале 245–280 млн. лет. Эти акцессорные минералы образуются, как и во всех интрузивных породах, в период образования интрузии и датируют это время.

Одна и та же геохимическая специализация ортитов в очковых мигматитах и гранитоидах Койтезекского массива может служить косвенным доказательством принадлежности этих пород к одному и тому же этапу последовательно развивающегося гранитообразования. В этом процессе интрузивные гранитоиды являются более поздними и завершающими, что и подтверждается более молодым возрастом акцессорных минералов.

Таким образом, без специального петрологического изучения истории формирования акцессорных минералов и их генезиса не представляется возможным правильно интерпретировать возраст пород, определяемый по этим минералам свинцовым методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pidgeon R.T., O'Neil J.R., Silver L.T. Experimental investigation of U-Th-Pb isotopic stability in zircons. — Trans. Amer. Geophys. Un., 1966, 47, p. 198 (abstr.).
2. Silver L.T., Deutsch S. Uranium-lead isotopic variations in zircon. A case study. — J. geol. Chicago, 1963, 71, N 6, p. 721–758.
3. Tilton G.R., Patterson S.S., Brown H., Inghram M., Hayden R., Hess D., Larsen E. Isotopic composition and distribution of lead, uranium and thorium in a Precambrian granite. Bull. Geol. Soc. Am., 1955, 66, N 9, p. 1181.
4. Grauert R., Seitz M.G., Soptrajanova G. Uranium lead gain of detrital zircon studied isotopic analysis and fission-trap map. — Earth. Planet. Sci. Letters, 1974, 21, N 4, p. 389–393.

5. Pidgeon R.T., O'Neil J.R., Silver L.T. Observations on the crystallinity and the U-Pb isotopic systems of a metamict Ceylon zircon under experimental hydrothermal conditions (abstr.) Fortschr. Miner., 1973, 50.
6. Миркина С.Л., Герлинг Э.К., Шуколюков Ю.А. Определение абсолютного возраста щелочных комплексов Среднего Урала свинцово-изотопным и калий-аргоновым методами. — Геохимия, 1962, № 8.
7. Ляхович В.В. Акцессорные минералы. М.: Наука, 1968.
8. Хорева Б.Я., Искандирова А.Д., Миркина С.Л. Периодизация докембрия Юго-Западного Памира и сопоставление со шкалой докембрия. — В кн.: Определение абсолютного возраста рудных месторождений и молодых магматических процессов. Труды XVIII сессии. М., 1976.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ ЭМАНЦИЙ КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА ДИСКОРДАНТНОСТИ ВОЗРАСТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ (СВИНЦОВЫЙ МЕТОД)

При определении возраста минералов свинцовым методом наиболее часто встречающийся тип дискордантности связан неравенством: $t(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) > t(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}) > t(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$.

На ранних этапах геохронологических исследований такую дискордантность пытались объяснить эманированием минералов, опираясь на большое различие в продолжительности жизни радона и актинона [1, 2, 3]. Однако попытки внесения поправок на потерю свинца по экспериментально установленным коэффициентам эманирования не дали положительных результатов [4, 5, 3]. Наблюдаемый дефицит уранового свинца, как правило, оказывался заметно большим и требовал более высоких коэффициентов эманирования. В связи с тем, что высокие коэффициенты эманирования коррелировали с плохой сохранностью минералов, такой механизм потери свинца был признан мало реальным.

Этот вывод, сделанный в 50-х годах такими видными учеными как А. Холмс, Дж. Л. Калп, И. Е. Старик и другие, почти полностью отвлек внимание от процесса эманирования как одной из возможных причин селективной потери уранового свинца минералами. Повышенный интерес к процессу эманирования постепенно был утрачен, и серьезных работ по изучению эманлирующей способности минералов с тех пор фактически не проводилось. В поисках объяснения наблюдаемой дискордантности внимание исследователей сосредоточилось главным образом на вопросах подвижности урана, тория и свинца [6].

Современные представления о механизме и условиях перемещения радиогенных изотопов, которые сложились на основе теоретических и экспериментальных работ многих исследователей, позволяют поновому оценить вероятность потери свинца за счет эманирования и пересмотреть те выводы, которые были сделаны в 50-х гг.

Еще в 1908 г. Б. Б. Болтвуд установил, что эманлирующая способность минералов по радону при комнатной температуре варьирует в широких пределах (0,7–26%). Это наблюдение подтвердилось впоследствии другими исследователями и послужило той основой, на которой была построена техника внесения поправки на потерю свинца за счет эманирования, предложенная Ф. Е. Викманом в 1948 г.

При внесении поправки исходили из следующих основных допущений: 1 – эманлирующая способность минерала, служащая его сво-

образной характеристикой, остается постоянной с момента его образования; 2 – для вычисления поправки достаточно измерить коэффициент эманирования по радону при комнатной температуре; 3 – потерей короткоживущих эманаций (актинона и торона) можно практически пренебречь, т.е. постулировалось, что $K_{Rn} > K_{Tn} > K_{An}$.

Такой подход к оценке роли эманирования в селективной потере уранового свинца был основан на убеждении, что основной механизм, определяющий потерю эманаций минералами, – это выход ядер отдачи и диффузия по капиллярам и трещинам, пронизывающим структуру минерала. Диффузия эманаций по кристаллической структуре минералов признавалась процессом маловероятным для природных условий.

Большую роль в формировании этих представлений сыграли результаты исследований эманационной способности минералов в зависимости от температуры их прогрева [7, 8, 5]. Выделение эманаций за счет диффузии по кристаллической структуре минералов наблюдалось только при нагреве выше 400°C , т.е. в условиях высокотемпературного прогрева. Такие условия для природных образований после их формирования казались мало реальными, и этот механизм потери эманаций минералами на том этапе исследований не обсуждался.

Вместе с тем, если обратиться к результатам тех же исследований, нельзя не заметить, что различие в эманационной способности минералов по радону, торону и актинону, которое ожидалось для них на основе разной продолжительности их жизни, наиболее отчетливо проявляется именно при высокотемпературном прогреве [7, 8], в то время как коэффициенты эманирования, измеренные при комнатной температуре, для разных эманаций нередко равны между собой, а в общем случае не подчиняются той закономерности, которая для них постулировалась [7, 8].

Как уже отмечалось, диффузия эманаций по кристаллической решетке минерала начинает играть заметную роль при температуре выше 400°C и проявляется в резком возрастании коэффициентов эманирования с повышением температуры. Увеличение коэффициента эманирования по радону было зафиксировано (для уранинита) при температуре $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$, в то время как коэффициент эманирования по актинону возрастал заметно только выше 780°C . Торон соответственно занимал промежуточное положение [8]. Таким образом, в интервале температур $400\text{--}900^{\circ}\text{C}$ возрастание коэффициентов эманирования происходит строго в той последовательности, которую можно ожидать, исходя из различной продолжительности жизни эманаций.

В итоге рассмотрения имеющихся данных можно сделать следующие выводы: 1 – коэффициенты эманирования, измеренные при комнатной температуре, не могут быть количественной мерой потери свинца минералами за все время их существования; 2 – процесс выделения эманаций при высокотемпературном прогреве минералов заслуживает внимания как потенциально возможный механизм эффективного разделения изотопов свинца. Исходя из этого, предста-

вило интерес рассмотреть вероятность диффузионного механизма потери эманаций минералами в природных условиях.

Эманации относятся к группе благородных газов и поэтому кажется вполне закономерным искать аналогию в их поведении с другими благородными газами радиогенного происхождения (гелием, аргоном, криптоном и ксеноном). Опыт по изотопному датированию, накопленный к настоящему времени, убеждает в том, что все радиогенные газы в природных условиях обладают достаточно большой миграционной способностью и заметно легче теряются минералами в сравнении с радиогенными элементами, дающими соединения в твердой фазе (стронций, свинец).

Возможность диффузионных потерь свинца минералами в процессе их геологической истории признается многими исследователями и это дает основание полагать, что утечка эманаций из минералов — менее вероятный процесс для природных условий.

Подвижность благородных газов, как установлено, находится в тесной связи с термической историей пород и минералов и потеря их обусловлена высокотемпературным прогревом пород на отдельных этапах геологической истории. Потеря радиогенных газов минералами обычно не сопровождается четко выраженными изменениями в их структуре и не устанавливается на основе минералогических исследований. Эти особенности поведения радиогенных газов в природных условиях, видимо, присущи и эманациям. Близость химических свойств обуславливает и сходство в механизме потерь всех благородных газов. По аналогии, очевидно, можно ожидать и отсутствия видимых изменений в структуре минералов, потерявших свинец, за счет эманирования.

Если следуя Э.К.Герлингу полагать, что процесс диффузии эманаций по структуре минерала подчиняется уравнению реакции первого порядка, то выделение эманаций и их радиоактивный распад можно рассматривать как два конкурирующих процесса. В этом случае условие потери или сохранности эманаций в терминах диффузии может быть представлено следующим образом: потеря: $D \geq \lambda_2$; сохранность: $D < 0,1 \lambda_2$, где D — эффективный коэффициент диффузии; λ_2 — константа радиоактивного распада эманаций.

Такой подход дает возможность найти те предельные значения для коэффициента диффузии, которые в первом приближении должны быть достаточными, чтобы обеспечить условие потери или сохранности эманаций, в зависимости от продолжительности их жизни. Если исходить из хорошо известных для эманаций периодов полураспада, то предельные значения коэффициента диффузии для радона, торона и актинона будут выглядеть следующим образом (табл. 1).

Как видно из табл. 1, коэффициенты диффузии D , с которыми связана потеря разных эманаций, различаются на несколько порядков. Полная потеря радона, в соответствии с приведенными данными, произойдет тогда, когда вероятностью утечки торона и актинона можно еще практически пренебречь.

Таблица 1

Предельные значения коэффициента диффузии

Эманация	$T_{1/2}$	$D, \text{сек}^{-1}$	
		потеря	сохранность
Радон	3,82 дня	$0,32 \cdot 10^{-9}$	$0,32 \cdot 10^{-10}$
Торон	54,5 сек.	$0,27 \cdot 10^{-1}$	$0,27 \cdot 10^{-2}$
Актинон	3,9 сек.	0,37	$0,37 \cdot 10^{-1}$

Используя известную эмпирическую зависимость коэффициента

диффузии от температуры: $D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, можно попытаться рассчитать те предельные значения температуры, которые необходимы для выполнения условий полной потери или сохранности отдельных эманаций.

Из-за отсутствия экспериментально установленных значений для E и D_0 , обуславливающих перемещение атомов эманаций по кристаллической структуре того или иного минерала, выполненные расчеты не претендуют на высокую точность, но дают возможность составить более зримое впечатление о реальности эманационного механизма разделения изотопов свинца в природных условиях.

Расчет сделан в предположении, что выделение всех эманаций характеризуется одинаковым значением энергии активации E . В расчетах использованы два значения энергии активации — 70 и 80 ккал/моль. Эти величины не являются характеристикой какого-либо конкретного минерала, а представляют собой некую усредненную величину из экспериментально установленного спектра энергий активации при выделении криптона и ксенона из урановых и ураносодержащих минералов [9, 10]. Некоторая произвольность в выборе этой величины находит себе оправдание в значительных вариациях, установленных для нее экспериментальным путем. На рис. 1 графически представлен характер изменения коэффициента диффузии от температуры при заданных значениях энергии активации и частотного фактора (D_0). Штриховкой выделены области предельных значений коэффициента диффузии для радона (1), торона (2) и актинона (3). Предельные значения температуры, характеризующей область перехода от полной сохранности к полной потере эманаций при заданных параметрах диффузии, приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, расчетные значения температуры достаточно близко совпадают с теми, при которых наблюдалось заметное возрастание коэффициентов эманирования для соответствующих эманаций при нагревании минералов в опытах И.Е. Старика и других [8], рис. 2.

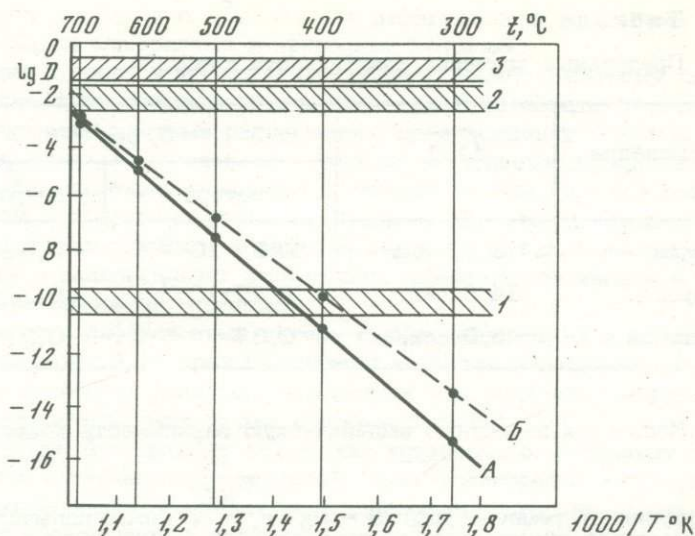


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента диффузии (D) от температуры

$A-E = 80$ ккал/моль; $D_0 = 10^{15}$ сек⁻¹; $B-E = 70$ ккал/моль;
 $D_0 = 10^{13}$ сек⁻¹
 1 - радон, 2 - торон, 3 - актинон

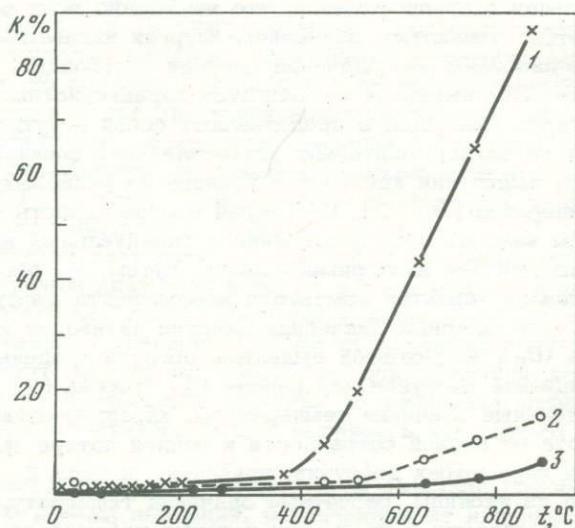


Рис. 2. Зависимость коэффициента эманирования радона (1), торона (2) и актинона (3) для уранинита от температуры (по И.Е. Старикю [8])

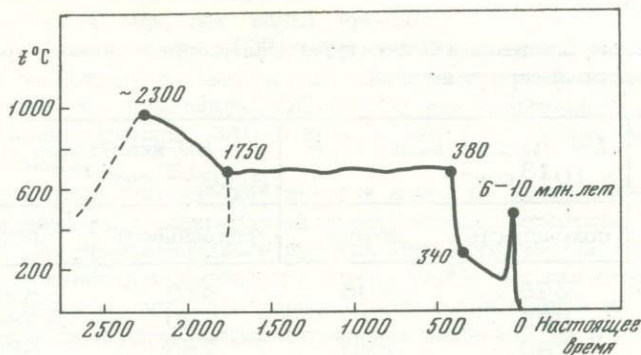


Рис. 3. Изменение прогрева пород в течение их геологической истории по изотопным данным (очково-порфиробластические мигматиты Юго-Западного Памира)

Данные табл. 2 показывают, что переход от полной сохранности к полной потере эманаций связан со сравнительно небольшим перепадом температуры. Для радона это около 30, а актинона — около 100°C. На основании этого можно предполагать наличие такого же резкого перехода от полной сохранности к полной потере эманаций и при прогреве минералов вблизи от критической температуры в природных условиях.

В соответствии с законом радиоактивного распада, максимальное количество эманации, находящейся в равновесии со своим материнским элементом, ничтожно мало. Поэтому даже полная, но кратковременная (импульсная) потеря эманации не может привести к заметной потере свинца минералом, независимо от того, на каком этапе его геологической истории она происходила. Количество потерянного минералом свинца за счет эманирования всегда должно быть пропорционально длительности прогрева. На этом основании дискордантность возрастных значений, полученная в результате эманирования, может служить своеобразным индикатором его термической истории — мерой интенсивности и длительности процесса.

Роль эманирования в потере свинца минералами должна наиболее заметно проявиться в регионах с длительной, многоэтапной историей развития, где древние структуры подвергаются различной степени переработки под воздействием более поздних процессов активизации. Хотя эманирование в таких условиях не единственно возможный механизм нарушения равновесного соотношения между материнскими и дочерними изотопами в системе, тем не менее проявление его в геологической ситуации, характерной для активизированных зон, должно быть наиболее вероятным.

Примером такого типа дискордантности могут служить результаты, полученные для акцессорных минералов, и в первую очередь — ортитов, из ультраметаморфических пород Юго-Западного Памира. Эти данные получены С.Л. Миркиной и неоднократно обсуждались

Таблица 2

Предельные значения температуры ($^{\circ}\text{C}$), определяющей условие сохранности-потери эманаций

Эманация	$E = 70$ ккал/моль; $D_0 = 10^{13}$ сек $^{-1}$		$E = 80$ ккал/моль; $D_0 = 10^{15}$ сек $^{-1}$	
	сохранность	потеря	сохранность	потеря
Радон	375	405	410	435
Торон	705	770	720	780
Актинон	780	890	785	880

нами при рассмотрении возраста очково-порфиробластических мигматитов, из которых ортиты были извлечены [11, 12].

Как видно из табл. 3, наблюдаемая дискордантность отличается резким удревнением возраста по актиноурановому свинцу и одновременно неплохим совпадением значений возраста, полученных по урановому и ториевому свинцам. Такую дискордантность трудно объяснить обычно предполагаемыми причинами: потерей свинца или ошибкой за счет внесения поправки на обычный свинец. Для эпизодической или непрерывной потери свинца — слишком велика разница между изотопными отношениями уранового и актино-уранового свинцов, а для ошибки при внесении поправки — очень низкое содержание обычного свинца в минералах ($< 0,5\%$).

Если допустить, что наблюдаемая дискордантность вызвана потерей свинца за счет эманации, тогда для рассматриваемых пород должна быть принята следующая модель их термической истории: на протяжении отрезка времени, занимающего примерно $3/4$ от общей продолжительности существования ортитов, последние находились в условиях прогрева, способствовавшего утечке не только радона, но и торона. Согласно приведенным выше расчетным данным, для это-

Таблица 3

Значения возраста, полученные свинцовым методом для аксессуар порфиробластические мигматиты, Юго-Западный Памир)

Образец, минерал	Содержание обычного свинца, %	Возраст, млн. лет	
		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	
190, ортит	$< 0,5$	346	
105, ортит	$< 0,5$	356	
105, сфен	~ 50	376	
152, сфен	~ 85	337	

го следует допустить температуру прогрева порядка 700–800°C. Затем, 340–380 млн. лет назад произошло резкое изменение термального режима, сопровождавшееся снижением интенсивности теплового воздействия, и температура пород на протяжении последующего времени не превышала 300–350°C или повышение температуры в течение последних 340–380 млн. лет было только кратковременным эпизодом.

Такая модель термической истории пород не противоречит геологическим данным. Очково–порфиробластические мигматиты образовались при ультраметаморфизме древних метаморфических толщ и их распространенность приурочена к зонам глубинных разломов. Вероятность утечки уранового и ториевого изотопов свинца из аксессуарных минералов подкрепляется некоторым избытком их в калиевых полевых шпатах по сравнению с изотопным составом свинца для породы в целом.

В соответствии с рассмотренной моделью, наиболее близким к истинному возрасту минерала должно быть значение, полученное по актиноурановому свинцу (1580–1730 млн. лет), а значения возраста по урановому и ториевому свинцам должны отражать время инверсии тектонического режима (340–380 млн. лет назад).

В кажущемся противоречии с этим находятся данные, полученные для тех же пород аргоновым методом. Резко заниженные значения возраста для калийсодержащих минералов (10–50 млн. лет) рассматриваются многими исследователями как следствие потери ими радиогенного аргона при интенсивном прогреве пород до неоген–четвертичного времени [11, 12, 13]. Практически полная утечка аргона из биотитов и несколько лучшая сохранность его в полевых шпатах свидетельствуют о достаточно высокотемпературном воздействии, испытанном породами на том отрезке времени. В подобной ситуации потеря свинца минералами за счет эманирования могла практически отсутствовать при условии, если этот последний процесс был кратковременным, что, видимо, реально для рассмотренного случая.

Модель термической истории очково–порфиробластических мигматитов, исходя из имеющихся для них радиологических данных, по

ных минералов из пород ультраметаморфического генезиса (очково–

Возраст, млн. лет

$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$
1730	4500	285
1575	4160	335
685	1920	309
294	-	338

всей вероятности, может быть схематически представлена так, как показано на рис. 3.

При интерпретации возрастных данных, исходя из эманационного механизма потери свинца, остаются спорными следующие вопросы: 1) можно ли отождествлять возраст породы с возрастом аксессуарного ортита; 2) являлся ли длительный прогрев пород непрерывным или наблюдаемая потеря свинца минералами отражает суммарный эффект термальных событий, разделенных перерывами.

Решение этих вопросов требует более обстоятельного рассмотрения не только радиологических, но и геологических данных для исследованных пород и выходит за рамки настоящего сообщения.

Альтернативой эманационного механизма потери свинца рассмотренными ортитами может быть предположение о присутствии в них реликтового свинца, относящегося к более древнему ортиту, за счет которого 340–380 млн. лет назад формировался исследованный. Геолого–петрологические данные, которыми мы располагаем в настоящее время, не позволяют полностью исключить вероятность одного из этих двух механизмов дискордантности рассмотренных данных, но предположение об эманационном механизме может явиться своеобразным пробным камнем не только в решении этого частного вопроса.

Интересно отметить, что очень сходная с ортитами картина дискордантности возрастных значений наблюдалась и для аксессуарных минералов из пород ультраметаморфического генезиса в Забайкалье¹, для которого также характерна длительная и многоэтапная история геологического развития.

Вся совокупность рассмотренных данных дает основание признать эманирование реальным для природных условий механизмом потери свинца минералами и увязать этот процесс с термальной историей пород. Надо полагать, что дальнейшее изучение эманлирующей способности минералов на новом, более совершенном экспериментальном уровне поможет использовать его для получения дополнительной информации о возрасте и термической истории исследуемых пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Holmes A. The age of uraninite from Gordonia, South Africa. — Amer. J. Sci., 1950, 248, N 2, p. 81.
2. Holmes A., Smales A. The oldest known minerals and rocks. — Trans. Edinburgh Geol. Soc., 1948, 14, part II, p. 176.
3. Wickman F.E. Isotope ratios a clue to the age of certain marine sediments. — J. Geol., 1948, 56, N 1, p. 61.
4. Eckelman W., Kulp J.L. Uranium-lead method of age determination. Part I. Lake Athabasca problem. — Bull. Geol. Soc. Am., 1956, 67, N 1, p. 35.

¹ См. результаты, приведенные в статье Миркиной и Хоревой в этом сборнике.

5. Gilletty B.J., Kulp J.L. Radon leakage from radioactive minerals. — Amer. Mineralogist, 1955, 40, N 5-6, p. 481.
6. Шуколюков Ю.А. Об интерпретации несоответствующих значений возраста, вычисленных по изотопным отношениям $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. — Геохимия, 1964, № 9.
7. Косов Н.Д., Чердынцев В.В. Эманирование минералов и определение абсолютного геологического возраста. — Бюлл. Комис. по опред. возраста геол. формаций, 1955, вып. 1.
8. Старик И.Е., Меликова О.С., Курбатов В.В., Александрук В.М. Зависимость эманлирующей способности уранинита по радону, торону и актинону от температуры. — Бюлл. Комисс. по опред. абсол. возраста геол. формаций, 1955, вып. 1.
9. Ашкинадзе Г.Ш. Изучение кинетики выделения радиогенных газов при термическом отжиге урансодержащих минералов. — Геохимия, 1970, № 1.
10. Шуколюков Ю.А., Ашкинадзе Г.Ш. Комплексное изучение миграции гелия, аргона, криптона и ксенона в некоторых минералах. — Геохимия, 1967, № 10.
11. Мурина Г.А., Хорева Б.Я., Миркина С.Л., Искандерова А.Д., Шиголев Н.Д., Авдеева О.И. Датирование этапов регионального метаморфизма и ультраметаморфизма полиметаморфических комплексов радиологическими методами. — В кн: Новые данные абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1974.
12. Хорева Б.Я., Мурина Г.А. Использование радиологических методов для выделения этапов метаморфизма в раннедокембрийских образованиях молодых складчатых областей. — В кн.: Проблемы геохимии и космологии, МКГ, XXIII сессия. М., 1968.
13. Шанин Л.Л., Иванов И.Б., Лидарев М.А. и др. О возрасте метаморфических толщ ваханской серии (Юго-Зап. Памир). — ДАН СССР, 1969, 189, № 4.

Г. В. Овчинникова, С. З. Яковлева,
А. Ф. Makeев, О. А. Левченков

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИРКОНОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ СВИНЦА И УРАНА С ЦЕЛЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ВОЗРАСТА

Применение цирконов для U-Pb датирования встречает ряд аналитических трудностей. Циркон принадлежит к трудно разлагаемым минералам. Кроме того, сложность выделения больших количеств этого минерала из пород требует использования маленьких навесок, что вызывает необходимость высокой чувствительности и точности анализа свинца и урана и максимального снижения фоновых загрязнений.

В настоящее время наилучшим аналитическим методом, приближающимся к оптимальным условиям определения изотопного состава и содержания Pb и U, является метод, разработанный в институте Карнеги США, доктором Т.Е. Krogh [1]. Метод обеспечивает: 1 - полное смешение изотопов индикаторов и образца, 2 - минимальное количество загрязнений исследуемыми элементами, 3 - достаточно полное выделение микроколичеств урана и свинца для изотопного анализа, 4 - чистоту отделения элементов от мешающих и снижающих эмиссию примесей.

Настоящая работа посвящена опыту применения этого метода в геохронологической лаборатории ИГД АН СССР.

Разложение образцов проводилось в стальных бомбах с вкладышем из фторопласта. Бомбы и внутренний сосуд были выполнены по чертежам, приведенным Т.Е. Krogh [1]. Бомбы помещались в сушильный шкаф, круглосуточно работающий при $t=190^{\circ}-220^{\circ}\text{C}$. Скорость растворения (навеска 0,10-0,02 гр.; 2-3 мл 48% HF с несколькими каплями HNO_3 ; $t=220^{\circ}\text{C}$) сильно зависит от величины зерна циркона и степени его метамиктности. Сильно метамиктные (СМ-80-100%) мелкорастертые образцы разлагаются уже за 2 часа. Мало нарушенные, кристаллические (СМ-0-20%) - лишь за 2-3 недели. Обычно потери на улетучивание HF из хорошо выполненных тефлоновых вкладышей в условиях опыта не превышали 0,3-1,0%. Однако, после непрерывной 6-8-месячной работы в таких жестких условиях ($t=220^{\circ}\text{C}$, $P=10-20$ атм) сосуды деформируются, и герметичность вкладышей нарушается. По-видимому, этот срок является пределом жизни вкладыша.

Для определения изотопного состава свинца, содержания урана и содержания свинца использовались две разные навески циркона. Содержание урана и изотопный состав свинца определялись из одной навески. Предварительными опытами, проведенными методом изотопного разбавления, было показано отсутствие свинца в раст-

воре индикатора ^{235}U . В другой навеске образца измерялось содержание свинца.

Для работы использовались индикаторы: свинец, обогащенный изотопом ^{208}Pb ($^{208}\text{Pb} = 98,413\%$; $^{207}\text{Pb} = 1,151\%$; $^{206}\text{Pb} = 0,423\%$; $^{204}\text{Pb} = 0,013\%$) и уран, обогащенный ^{235}U ($^{235}\text{U} = 90,69\%$). При анализе докембрийских цирконов наименьшая ошибка определения свинца и урана достигается при изотопном составе смеси изотопов индикатора и образца: $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0,04-0,50$ и $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,1-15$.

Для гарантии полного смешения изотопов растворы индикаторов приливали к соответствующим навескам до разложения минерала. При этом отпадает необходимость в полном разложении образующихся при растворении циркона фторидов, что сводит к минимуму количество реактивов, а, следовательно, и загрязнений. После разложения полученные растворы (непосредственно в тefлоновом вкладыше) выпаривали досуха. Для удаления избытка HF осадок дважды выпаривали с 2 мл HCl . Потом во вкладыш приливалось 2-3 мл 3,1 N HCl , чтобы привести осадок в форму, нужную для пропускания через колонку, и растворить оставшиеся фторидные комплексы. Бомбу закрывали и ставили на ночь в шкаф при $t = 220^\circ\text{C}$. Даже если какая-то небольшая часть комплексов останется нерастворенной, это не должно сказаться на результатах определения, так как смешение изотопов индикатора и образца уже произошло. Если же приливать индикаторы в аликвоты раствора после разложения минерала, то возникает опасность несмешиваемости изотопов в виду присутствия в растворе мелкодисперсных осадков труднорастворимых комплексов, содержащих уран и свинец.

Нами было проведено сравнение результатов определения исследуемых элементов, полученных при работе: 1 - с аликвотами (одна навеска) и 2 - с двумя навесками минерала. В первом случае разброс при параллельных определениях доходил до 20% (при определении урана и свинца). Проведенные параллельные определения, при которых индикаторы вносились до разложения образца (второй случай), показали хорошую сходимость: 0,2% при определении урана и 0,7% - при определении свинца. По-видимому, при условии мелко-растертого образца и не очень малых навесок (не менее 0,015 г) неомогенность пробы практически не сказывается. Однако для более корректной оценки воспроизводимости параллельные определения следует проводить из аликвот одного и того же гомогенного раствора [2].

Выделение свинца и урана проводилось (при отсутствии железа в образцах) в условиях, описанных Т.Е. Krogh. Использовалась анионообменная смола Dowex 1×8 200-400 меш, в хлоридной форме. Применялась кварцевая колонка с фильтром из кварца $\phi 0,5$ см, слой смолы - 5 см (это количество смолы при отсутствии железа в пробе взято с избытком). Для навесок "содержание" и "изотопия" использовались разные колонки. Прогретые в течение ночи бомбы с раствором вынимали из печи, охлаждали и раствор пропускался

через соответствующие колонки. Затем колонки промывались одним объемом (2–3 мл) 3,1 N HCl для удаления непоглощенных катионов. При использовании 3,1 N HCl смола не сорбирует щелочные, щелочноземельные элементы, TR, Zr, Al, Th. Уран и свинец поглощаются в виде хлоридных анионных комплексов. Частично при этой кислотности поглощаются анионные комплексы трехвалентного железа. Свинец элюируется двумя объемами (4–5 мл) 8 N HCl, т.к. в сильно концентрированной кислоте он вытесняется из смолы в виде комплекса вследствие конкурирующего поглощения иона хлора. Затем 4–5 мл воды разрушается анионный комплекс урана, и катион урана вымывается из колонки.

Методика Т.Е. Krogh разработана для анализа образцов, не содержащих Fe. Однако, если в цирконах присутствует железо, то основное его количество вымывается водой вместе с ураном. Присутствие даже небольших количеств железа в урановой пробе сильно снижает эмиссию при измерении изотопного состава урана. Поэтому было необходимо несколько видоизменить методику выделения U и Pb. Для решения этой проблемы мы воспользовались разными условиями поглощения смолы Dowex 1×8 комплексов двух- и трехвалентного железа. (Fe^{III} начинает сорбироваться смолы в 1 N HCl, а Fe^{II} в 8 N HCl) [3]. Если после элюирования свинца промыть колонку 2–3 мл 5% раствора аскорбиновой кислоты в 3,1 N HCl, то в этих условиях на колонке происходит восстановление железа III в железо II, которое вымывается из смолы (4). Для вымывания остатков железа и аскорбиновой кислоты колонка промывается 2–3 мл чистой 3,1 N HCl. Этой процедуры достаточно, чтобы элюируемый затем водой уран был свободен от следов железа. Если в образце минерала железа очень много, то оно частично вымывается вместе с фракцией свинца вследствие вытеснения комплекса Fe^{III} хлорином. В этом случае приходится пропускать свинец для доочистки через колонку второй раз. К сожалению, вымыть железо из смолы описанной методикой до элюирования свинца нельзя, т.к. при конкурирующем поглощении аниона аскорбиновой кислоты свинец почти нацело удаляется из колонки 5% аскорбиновой кислотой в 3,1 N HCl. Разработанная методика выделения свинца и урана на анионите Dowex 1×8 в присутствии железа дает выход: Pb – 99,6%, U – 90,7%.

Растворы, содержащие фракции свинца и урана, выпаривали досуха, а соли использовали для измерения изотопного состава. Для определения изотопного состава свинца использовался сухой алюмосиликатный эмиттер. Водная суспензия мелкорастертого эмиттера наносилась на центральную ленточку (ионизатор) с помощью полиэтиленового капилляра так, чтобы на ленте получилась тонкая видимая пленка эмиттера. Образцы в форме хлоридов растворялись в капле бидистиллированной воды, наносились на высушенную пленку эмиттера и подсушивались пропусканием через пленку электрического тока. Затем сверху наносилась микрокапля 0,75 N H_3PO_4 и вновь подсушивалась. Лента медленно доводилась до красного кале-

ния и выдерживалась в течение 10–15 с для удаления избытка H_3PO_4 . После получения в камере масс-спектрометра вакуума $\sim 10^{-7}$ торр медленно (в течение 1–1,5 час) увеличивался ток накала ленточки до температуры 900°–1000°С. При этом появляются токи Na^+ и K^+ (0,04–0,1 мкА). Эти элементы выжигались в течение 15–20 мин. Медленно уменьшающиеся токи от 1–5 мкг Pb^+ величиной 0,1–1 пА регистрировались в течение 1–3 часов. Стаканчик с осадком хлорида уранила прокаливался на горелке для удаления следов аскорбиновой кислоты, и осадок переводился в азотнокислую соль. Азотнокислый уранил наносился на боковую ленту (Re или W) – испаритель. Токи накала увеличивались в течение 2–2,5 часов, пока температуры испарителя и ионизатора не достигали 1100–1400°С и 2000–2400°С соответственно. От 10–20 мкг и U получались стабильные в течение 1,5–2 часов токи U^+ величиной 0,1–1 пА.

Измерения проводились на масс-спектрометре МИ-1309. Для измерений была изготовлена система цифровой регистрации масс-спектров в диапазоне массовых чисел 150–250 [4]. Система автоматически производит дискретную развертку масс-спектров по току электромагнита и регистрацию ионных токов с помощью цифрового вольтметра с цифropечатающим устройством. Цифровой вольтметр (класс точности 0,01%) включен в выходную цепь электрометрического усилителя со входным сопротивлением 470 ом. Применение системы позволило сократить время анализа в 2–3 раза (регистрация 22 масс-спектров Pb занимает 12 мин) и снизить субъективный фактор в процессе анализа. В диапазоне ионных токов 0,5–40 пА погрешность изотопного анализа единичного опыта с доверительной вероятностью 0,95 равна 0,05–0,08%. Измерение мало распространенных изотопов, в частности ^{204}Pb , производилось с помощью автопотенциометром КПС-4 в диапазоне ионных токов 0,01–0,5 пА, причем погрешность изотопного анализа единичного опыта для $P=0,95$ составляла 0,1–1% в зависимости от величины измеряемого тока. Погрешности измерений и величины измеренных изотопных отношений межлабораторного стандарта Брокен-Хилл 8, вычисленные по восьми независимым опытам, равны: 1% для $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,0626$; 0,08% для $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,9616$ и 0,09% для $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,225$. Отклонения этих величин от значений, принятых за истинные, составили: +0,14%, –0,006% и –0,22% соответственно. При обработке результатов измерений учитывался дрейф нуля электрометрического усилителя и вводилась поправка на взаимное наложение соседних линий, не превышавшая в рядовых опытах 0,01–0,1% для изотопов с атомной концентрацией 9–77%.

Определение изотопного состава свинца и содержания урана обычно производилось в одном опыте. Вначале проводился изотопный анализ Pb, а затем ток накала ионизатора и испарителя поднимался до необходимой величины и измерялся изотопный состав U. Мы имели право объединять эти два определения, так как: 1 – в индикаторе ^{235}U не было обнаружено свинца, 2 – изотопный состав свинца, который мог бы попасть во фракцию урана при выделении эле-

ментов, равен измеряемому в этом же опыте. Химическая методика подготовки проб должна обеспечивать чистоту выделяемых препаратов Pb и U от лабораторных загрязнений теми же элементами. Это достигалось сокращением числа химических операций и использованием минимального количества посуды (для анализа использовались лишь тефлоновый вкладыш и два кварцевых сосуда для сбора фракций свинца и урана). При анализе изотопного состава свинца и содержания свинца и урана применялась разная посуда. Между опытами посуду очищали кипячением в HCl и H₂O, а фторопластовые вкладыши, кроме того, ставили для доочистки на ночь в шкаф с 2-3 мл HF при $t = 220^{\circ}\text{C}$. Выпаривание производилось в боксе на бане с кварцевым песком. Все используемые кислоты перегонялись трижды, дистиллированная вода очищалась деионизацией на колонках, а затем вновь перегонялась из кварцевого прибора.

Методом изотопного разбавления проводились измерения содержания Pb и U в реактивах и контролировались уровни загрязнения этими элементами в отдельных операциях химического и изотопного анализов. Оказалось, что наибольшие загрязнения вызываются пылью колонок ($2,2 \cdot 10^{-8} - 5,0 \cdot 10^{-8}$). Кроме того, изотопный состав свинца, задержанного в колонках, неизвестен. Поэтому после каждого опыта отработанная смола выбрасывалась, и колонки набивали новой порцией. Большое загрязнение свинцом обнаруживается также при работе в платиновой посуде ($63 \cdot 10^{-8} - 160 \cdot 10^{-8}$), что подтверждает известные рекомендации о нежелательном применении ее при анализе микроколичеств свинца. Поэтому мы полностью отказались от платины и перешли на работу с посудой из фторопласта и кварцевого стекла.

Была проведена оценка количества свинца, попадающего из воздуха на единицу поверхности. Для этого кварцевые стаканы с известными количествами растворов индикаторов ^{208}Pb были оставлены открытыми на длительное время. В результате этих опытов установлено, что из воздуха попадает $(1-2) 10^{-11}$ г/см² час Pb. В дальнейшем были предприняты меры по сокращению времени пребывания препаратов Pb и U в открытой химической посуде. Холостые определения свинца в кислотах дали следующие значения: HCl - $0,08 \cdot 10^{-8}$ г, HNO₃ - $0,08 \cdot 10^{-8}$ г, HF - $0,08 \cdot 10^{-8}$ г, т.е. $\Sigma - 0,24 \cdot 10^{-8}$ г на опыт. Рениевые ленты ионных источников не отжигали перед опытом, как это обычно принято, а очищали кипячением в разбавленной HCl. Измерения изотопного состава 1 мкг индикатора ^{208}Pb и 10 мкг индикатора ^{235}U показали, что содержание Pb и U в лентах после такой очистки не превышает $5 \cdot 10^{-10}$ г и $2 \cdot 10^{-9}$ г соответственно. Для устранения эффекта "памяти" ленты использовались только один раз. Общий холостой составлял $2 \cdot 10^{-8}$ г для Pb и U. Эта величина не превышала 0,2-1% от измеряемых количеств Pb и U в пробе, что является вполне приемлемой цифрой при работе с 0,02-0,1-граммовыми навесками цирконов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krogh T.E. A low-contamination method for decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. — *Geoch. et Cosm. Acta*, 1973, 37, p. 485.
2. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. — М.: Химия, 1966.
3. Tera F., Wasserburg G.J. U-Th-Pb analyses of soil from the Sea of Fertility. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1972, 13, p. 457.
4. Макеев А.Ф. Цифровая регистрация масс-спектров к спектрометру МИ-1309. — *ПТЭ*, 1976, № 5, с. 286.

ИОНООБМЕННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Ионообменные хроматографические методы разделения элементов широко применяются в аналитической химии. Эффективность их повышается, если дополнительно использовать способность катионов некоторых металлов образовывать комплексные соединения с зарядом различного знака и различной устойчивости. Многие металлы, в том числе и свинец, образуют в солянокислой среде анионные комплексные соединения, поглощаемые анионитом. В работах [1, 2, 3 и др.] продемонстрирована возможность отделения свинца от бария; свинца от цинка, меди, кадмия, висмута и серебра; свинца от железа и щелочных металлов на анионите ЭДЭ-10 п (Cl^-). Свойства этого анионита были использованы также для выделения микрограммовых количеств свинца из природных минералов [4].

Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что свинец поглощается анионитом в виде комплексного соединения PbCl_3^- . Десорбировать его можно элюированием как водой, так и достаточно концентрированной соляной кислотой (рис. 1). По механизму десорбции эти варианты неравнозначны: в первом, при недостатке кислоты, — свинец переходит в катионную, не поглощаемую анионитом форму; во втором — медленно вытесняется в виде хлоридного комплекса из-за конкурирующего поглощения хлор-ионов и требует длительной промывки колонки. Для количественной оценки "памяти" (в случае элюирования водой) через стеклянную колонку с 2,5 мл анионита ЭДЭ-10 п (Cl^-) (фракция 0,16–0,25 мм) пропущен раствор 1 н по HCl , содержащий 11,1 мкг обычного свинца, ^{210}Pb (общая радиоактивность 30190 имп/мин) и 11г хлорида железа [5]. Активность индикатора устанавливалась измерением интенсивности β -излучения равновесного ^{210}Bi , выпаренного на тefлоновой мишени. Датчиком служил торцовый счетчик, регистрирующим прибором — установка Б-3. После ионообменной очистки радиоактивность свинца составила около 30000 имп/мин. Принимая во внимание ошибку регистрации излучения ($\pm 3\%$), можно считать, что выход свинца близок к 100%. Задержанный на колонке ^{210}Pb ("память") был разбавлен 200 мкг обычного свинца. Затем тот и другой были вымыты водой. Радиоактивность элюата после установления равновесия с ^{210}Bi составила 70 имп/мин, т.е. 0,2%.

Хлоридный комплекс свинца поглощается настолько прочно, что на колонке, заполненной всего 0,5 мл ионита (фракция 0,16 мм, отмученная от устойчиво взвешенных частиц), достигается его пол-

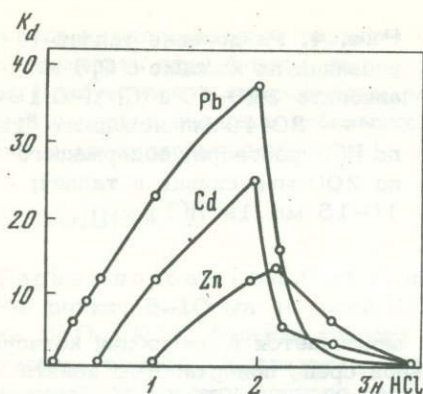


Рис. 1.

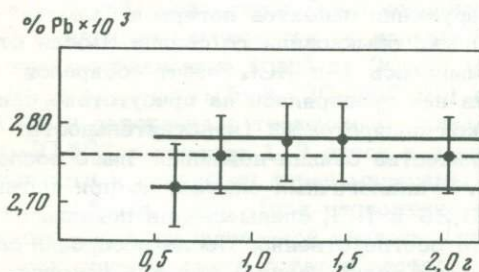


Рис. 2.

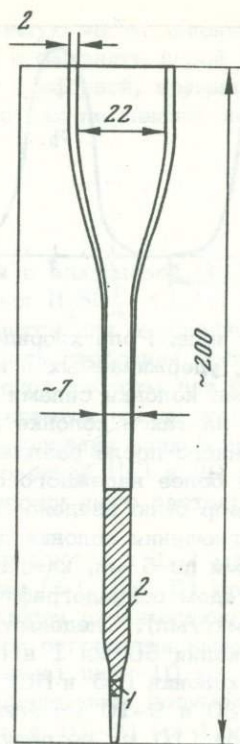


Рис. 3.

Рис. 1. Коэффициенты распределения Zn, Cd и Pb между анионитом и раствором [2]

Рис. 2. Зависимость результатов определения свинца в гранито-гнейсе от величины навески.

Пунктирная линия – среднее значение $(2,76 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}\%$ Pb; вертикальные отрезки у точек – отклонения на уровне $\pm 2\%$ отн.; черные точки – однократная очистка свинца; белая точка – двукратная очистка с отделением таллия

Рис. 3. Хроматографическая полиэтиленовая колонка для выделения свинца на анионите ЭДЭ-10 п (Cl⁻)

1 – слой тонкой тефлоновой стружки; 2 – слой ионообменной смолы

ное отделение из навески горной породы до 2 г (рис. 2). Из-за возрастающих трудностей разложения породы и получения раствора верхний предел навески не установлен. Для уменьшения "памяти" ионообменная колонка изготавливается из полиэтиленовой трубы (рис. 3), а анионит в ней промывается водой, содержащей несколько микрограммов хлорида бария. Очистка его (в виде 1 н по HCl раствора с концентрацией 20–30 мг BaCl₂/мл) проводится на аналогичной колонке. Солянокислый фильтр выпаривается, а сухая соль раствора-

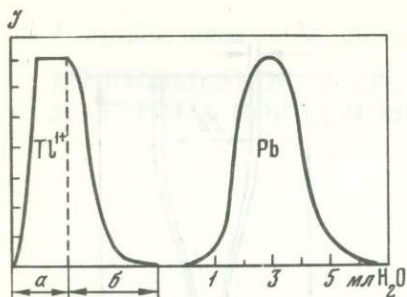


Рис. 4. Разделение таллия (1+) и свинца на колонке с 0,5 мл анионита ЭДЭ-10 п (Cl⁻) (-0,16 мм) а - 30-40 мл исходного 1н по HCl раствора, содержащего по 200 мкг свинца и таллия; б - 10-15 мл 1н HCl

ется в воде. Роль хлорида бария заключается в десорбции катионов свинца, удерживаемых в нейтральной среде поверхностью ионита и стенками колонки силами физической адсорбции. Полнота поглощения свинца на такой колонке и его вымывания проверена для раствора, полученного после разложения 2 г гранодиорита.

Для более надежного обнаружения эффектов потерь и "памяти" в раствор было введено 500 мкг обыкновенного свинца. После стадии поглощения колонка промывалась 1 н HCl. Элюат собирался порциями по 5 мл, каждая из них проверялась на присутствие свинца методом осциллографической полярографии (чувствительность 0,01 мкг/мл). Следовые количества свинца появились лишь после пропускания 50 мл 1 н HCl. В аналогичных опытах, но при промывании колонки 0,5 н HCl и 0,25 н HCl, следы свинца появились после 30 и 9-10 мл элюента соответственно. После десорбции свинца водой (10 мл по результатам калибрования) колонка дополнительно промывалась водой с добавкой хлорида бария. Последний элюат упаривался до минимального объема (0,2 мл), позволяющего ввести в него электроды полярографа, свинец в растворе не обнаружен.

На колонке достигается отделение свинца от всех металлов за исключением таллия (3+) и частично кадмия. Практически полное отделение кадмия достигается элюированием последовательно 10 мл 0,5 н HCl и 5 мл 0,25 н HCl без потерь свинца [5]. В случае необходимости таллий отделяют повторной хроматографической операцией после подкисления водного элюата до 1 н HCl и добавления ~ 40 мг гидроксилamina солянокислого. Таллий переходит в одновалентное состояние и не поглощается анионитом (рис. 4, [5]). При анализе минералов, содержащих мало железа, например, циркона, восстановитель вводился непосредственно в исходный раствор.

Для большинства горных пород содержание таллия на порядок, а кадмия - на два порядка меньше содержания свинца. Содержание этих элементов в радиоактивных минералах также невелико и не может помешать количественному анализу. Прочно адсорбируемые и не вымываемые водой соединения висмута, серебра, платины и другие сохраняются "на старте" колонки. Например, в присутствии хлоридных комплексов платины на анионите четко видна оранжевая полоска.

После каждого анализа верхнюю потемневшую часть анионита следует вымывать струей воды из промывалки и заменять новой порцией. Присутствие в солянокислом растворе фосфорной, кремниевой, борной и серной кислот в небольших количествах не мешает поглощению и элюированию свинца [4].

МЕТОДИКА

Горная порода (1–1,5 г) разлагается в платиновой чашке в смеси кислот: 5–10 мл 40%-ной HF; 3–5 мл $H_2SO_4^1$ (1:1); 2–3 мл HNO_3 (1:1). Азотная кислота добавляется для окисления органических веществ. К влажному остатку (есть свободная H_2SO_4) добавляется 5 мл насыщенного раствора борной кислоты для более полного удаления фтора в виде BF_3 . Сухой остаток после отдымления смачивается HCl и выпаривается до образования липкой вязкой массы. К ней добавляется 5 мл концентрированной HCl и 20 мл H_2O . Суспензия нагревается до получения прозрачного раствора, который разбавляется водой до 30–40 мл.

Циркон, колумбит (20–200 мг) разлагаются в 1–2 мл 40%-ной HF в автоклаве с тефлоновым вкладышем [6], рис. 5) при 210–215°C в течение 1–3 суток в зависимости от химической устойчивости и крупности зерен минерала. Фтор отгоняется выпариванием с 0,5 мл H_2SO_4 (при разложении циркона) или ~10 мл насыщенного раствора шавелевой кислоты (при разложении колумбита). В обоих случаях сухой остаток растворяется в 10–30 мл 1 н HCl в зависимости от величины навески. Земельные кислоты (ниобий, тантал, титан) при разложении колумбита, лопарита образуют в HCl мутные растворы. Фильтрованием через бумажный фильтр отделяется значительная часть осадка (продукты гидролиза). Существенно мутный фильтрат не мешает дальнейшему ходу анализа, так как не адсорбирует уран, торий, свинец [5].

Монацит после измельчения хорошо растворяется за 1–2 дня в HCl (на 100 мг минерала – 0,5 мл кислоты) в кварцевом стакане (емкость ~15 мл), накрытом кварцевой или тефлоновой крышкой, при нагревании на песчаной бане. Соли после выпаривания досуха растворяются в 1 н HCl.

Сфен (навеска до 2 г) растворяется в смеси кислот: 2 мл 40%-ной HF; 5 мл HCl; 10 мл $H_2C_2O_4$ (насыщенный раствор) – при нагревании в платиновой чашке. Остаток оксалатов растворяется в 1 н HCl без гидролитического разложения солей. Присутствие небольших количеств оксалатов не мешает дальнейшему анализу.

Ортит хорошо растворим в соляной кислоте. После выпаривания досуха кремниевая кислота переходит в легко отделяемую на фильтре форму.

¹Серную кислоту можно заменить хлорной или шавелевой.

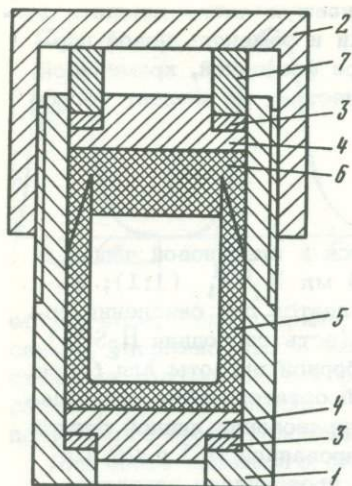


Рис. 5. Автоклав (емкость 6,5 мл) для разложения труднорастворимых во фтористоводородной кислоте минералов

1 — кожух, 2 — крышка кожуха, 3 — фторопластовая прокладка, 4 — концевые крышки, 5 — фторопластовый вкладыш, 6 — крышка вкладыша, 7 — кольцо

Полученный в каждом случае 1,0–1,5 н по HCl раствор (объем от 10 до 40 мл) пропускается через полиэтиленовую колонку с 0,5 мл ЭДЭ-10 п (Cl⁻) (-0,16 мм).

Анионит промывается 5–10 мл 1н HCl и 10 мл 0,5 н HCl. Свинец элюируется водой в колбочку

емкостью 15 мл до метки. В колбочку предварительно вводится 0,5 мл 3 н HCl, чтобы в полученном растворе определить содержание свинца методом осциллографической полярографии, например на приборе ОП-5122 (модель 03). Для этого 0,5–1,0 мл раствора помещают в микроячейку; полярограмма снимается относительно близких по концентрации стандартных растворов свинца. В качестве анода используется каломельный электрод. Электрический ток восстановления свинца регистрируется по высоте пика дифференциальной полярограммы (с равновеликими восходящей и спадающей ветвями) на экране электроннолучевой трубки при амплитуде развертки 0,2–0,5 в. Ошибка определения свинца не превышает $\pm 2\%$ (отн.) для концентраций $\geq 0,5$ мкг/мл. Остаток раствора (около 95%) подкисляется до 1н по HCl и подвергается дополнительной очистке на 0,25 мл анионита, остающегося в колонке после вымывания струей воды грязного верхнего слоя. Если есть необходимость отделить галлий, вводится до 40 мг гидроксилamina солянокислого. Раствор пропускается через колонку, анионит промывается 5 мл 1н HCl и 5–10 мл 0,5 н HCl. Элюат свинца (10 мл воды) выпаривается до суха, хлорид свинца переводится в нитрат выпариванием с каплей азотной кислоты. Водный раствор нитрата свинца выпаривается до суха в сушильном шкафу при $T = 80\text{--}85^\circ\text{C}$ в кварцевой пробирке (емкость 2 мл) с конусообразным дном. Полученный препарат используется для изотопного анализа.

Применяемые в анализе реактивы подвергались дополнительной очистке: серная кислота — перегонкой в кварцевом аппарате; слабо-диссоциированная фтористоводородная кислота и вода — на полиэтиленовой колонке с катионитом КУ-2. Платиновая чашка и посуда мылись в горячем растворе, 1%-ном по трилону Б и карбонату натрия. "Холодная проба" на свинец составила величину около 0,05 мкг.

Для ее определения были проимитированы все операции анализа. При элюировании свинца в воду добавлено несколько мкг бария. Элюат был выпарен до 0,2 мл и в нем определен свинец методом осциллографической полярографии при чувствительности 0,01 мкг/мл.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика выделения свинца с помощью 0,5 мл анионита ЭДЭ-10 п (Cl^-) из навесок горных пород и минералов, достигающих 2г.

2. Применение этой методики позволяет выделить свинец с точностью, достаточной для изотопного анализа и для определения методом осциллографической полярографии с ошибкой не более $\pm 2\%$ (отн.).

3. Уменьшение количества анионита в хроматографической колонке до 0,5 мл и объема элюента (воды) до 10 мл позволяет значительно уменьшить величину "холостой пробы" по свинцу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морачевский Ю.В., Зверева М.Н., Рабинович Р.Ш. Отделение свинца от бария с помощью анионитов. - Зав. лаборатория, 1956, № 5.
2. Зверева М.Н., Виноградова Н.И. Анионообменные разделения цинка, меди, кадмия, свинца, висмута и серебра. - Вестн. ЛГУ, Сер. физики и химии, № 10, вып. 2, 1961.
3. Васильев В.В., Муратова Н.Е. Комплексометрическое определение свинца галенита после извлечения его жидкостью Олдрайта и хроматографического отделения от железа. - В кн.: Фазовый химический анализ руд и минералов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1962.
4. Шестаков Г.И. Определение микрограммовых количеств урана, тория и свинца в минералах при помощи ионообменных смол. - Бюллетень Комиссии по определению абсолютного возраста Геологических формаций, М.: Наука, 1967, вып. 8.
5. Шестаков Г.И. Исследование диффузии свинца в минералах и ее роль в искажении изотопного возраста. - Дисс., ГИ Кольского филиала АН СССР. Апатиты, 1971.
6. Krogh T.E. A simplified technique for the dissolution of zircons and the isolation of uranium and lead. - Carn. Inst. of Wash. Year Book, 69, 1969-1970, p. 341.

А. Н. Комаров

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ПО ТРЕКАМ ДЕЛЕНИЯ УРАНА

Впервые метод определения возраста по трекам деления урана был предложен американскими исследователями Прайсом и Уокером в 1962 г. [1]. Он основан на использовании следов треков, оставляемых в минералах осколками спонтанного деления ^{238}U . Осколки деления массой 100–140 а.е. и суммарной энергией около 170 МэВ образуют в кристаллической решетке минералов зону радиационных повреждений диаметром 50–100 Å и длиной 5–10 мкм, видимую в электронный микроскоп. При травлении минерала в каких-либо реактивах эта зона подвергается преимущественному растворению. В зависимости от соотношения скоростей общего растворения минерала и по оси трека возникает углубление в виде конического или цилиндрического канала, который можно наблюдать в оптический микроскоп.

Накопление треков в минерале с течением времени — процесс, аналогичный накоплению тех или иных изотопов в результате радиоактивного распада, и это явление используется для определения времени существования минерала. Вклад других, кроме деления урана, процессов в образование треков в минерале очень мал и им можно пренебречь. Это касается спонтанного деления других тяжелых элементов, а также индуцированного деления этих элементов и урана в природных условиях. Поэтому, практически в минералах не найдено избытка треков, которые могли бы образоваться в подобных процессах. Для определения возраста по числу накопленных треков необходимо знать скорость их накопления и концентрацию урана в минерале. Последнюю наиболее удобно оценивать по трекам осколков индуцированного деления ^{235}U , возникающих под действием тепловых нейтронов ядерного реактора. Делением других изотопов также можно пренебречь. Плотность треков спонтанного деления (p_s) в минерале определяется соответствующей ей концентрацией атомов $^{238}\text{U}(Q)$, константой скорости спонтанного деления $^{238}\text{U}(\lambda_f)$, и возрастом минерала (t):

$$p_s = Q \lambda_f t.$$

Плотность треков индуцированного деления p_i зависит от соответствующей концентрации атомов $^{235}\text{U}(Q')$, интегрального потока нейтронов и сечения деления $^{235}\text{U}(\sigma)$ при данном нейтронном спектре:

$$p_i = Q' n \sigma.$$

Отсюда, поделив одно выражение на другое, получим:

$$t = p_s n \sigma I / p_i \lambda_f,$$

где $I = Q'/Q$. Соотношение этих изотопов в природе, как правило, постоянно. Приведенное выражение с малой погрешностью справедливо для возраста менее 10^8 лет. В противном случае необходимо учитывать убыль урана за счет альфа-распада. В этом случае выражение имеет вид:

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left(\frac{p_s n \sigma I \lambda_\alpha}{p_i \lambda_f} + 1 \right).$$

Таким образом, задача определения возраста сводится к определению величин n и p_s/p_i . При определенном желаемом соотношении p_s/p_i ; задаваемый нейтронный поток зависит только от возраста минерала. Так, для оптимальной величины $p_s/p_i = 1$ $n = 1,7 \cdot 10^7 t$ (где n — нейтроны/см², t — годы). Нейтронный поток обычно измеряется путем облучения вместе с минералом эталона с ураном или изотопом какого-либо другого элемента. Поток рассчитывается путем радиометрического или радиохимического измерения выхода образовавшегося изотопа или же, в случае урана, по трекам индуцированного деления, зарегистрированным в специальном детекторе. Использование урана в качестве эталона предпочтительнее, так как автоматически учитываются особенности деления в зависимости от энергетического спектра нейтронов. Облучение должно вестись в основном тепловыми нейтронами, вызывающими деление ²³⁵U, так как быстрые нейтроны вызовут неучитываемое деление ²³²Th. Для выявления треков осколков деления в минералах чаще всего используется концентрированный раствор щелочи или же плавиковая кислота. Режимы травления обычно подбирают эмпирически и корректируют для каждого конкретного образца минерала. Соответствующая сводка приведена в работе R.L. Fleischer и др. [1]. В принципе, многие минералы могут быть использованы для определения возраста методом треков. Однако анализ треков затруднен при их очень малой или очень высокой плотности, что в свою очередь определяется концентрацией урана в минерале и его возрастом. Кроме того, при определении плотности треков деления важным вопросом, определяющим точность подсчетов и, соответственно, конечных результатов, является отличие треков от неядерных дефектов. В общем треки имеют достаточно характерные признаки. Они прямолинейны, имеют ограниченную длину, беспорядочно ориентированы в пространстве и подвержены отжигу. Кроме того, положение облегчается тем, что измеряется соотношение спонтанных и индуцированных треков, и поэтому плохо выраженные треки можно исключить из подсчетов, приняв в том и другом случае одинаковый критерий.

Обычно при невысокой плотности неядерных дефектов погрешность в диагностике треков или невелика или отсутствует. Тем не менее

в тех случаях, когда дефектов в минерале много, точное определение плотности треков иногда невозможно. Трудно дать какие-либо количественные критерии оценки пригодности минерала по соотношению треков и дефектов, так как это в сильной степени зависит от облика дефектов, их "похожести" на треки. Поэтому предпочтительнее минералы с более высокой плотностью спонтанных треков, что, кроме возраста, определяется содержанием урана.

Так, из палеоценовых образований цирконы более пригодны, чем слюды. С другой стороны, палеозойские слюды имеют уже достаточно высокую плотность спонтанных треков, а во многих зернах циркона этого возраста треки сливаются и не поддаются подсчету. Оценка в каждом конкретном случае количества неядерных дефектов, сходных с треками, после удаления последних путем отжига, может выявить пригодность образца для датирования или дать поправку в измеренную плотность треков. Иногда увеличенное время травления способствует лучшей диагностике треков.

Большим достоинством метода является возможность использования очень малого количества минерала, что определяется статистически достаточным числом треков, доступных для подсчета. Так, для аксессуарных минералов это могут быть отдельные мелкие зерна.

Измеренное количество спонтанных треков в минерале иногда не соответствует его возрасту. Это происходит из-за того, что сохранность треков в минерале зависит от температуры и длительности его прогрева в геологических условиях. Именно этим обстоятельством объясняется, что данным методом редко удается датировать минералы древнее палеозоя. Способность минерала сохранять треки можно определить экспериментально. Скорость изменения числа накопленных треков (p) при постоянной температуре (T) определяется выражением

$$\frac{dp}{dt} = -Kpe^{-\frac{E}{RT}},$$

где K — постоянная отжига, R — постоянная Больцмана, E — энергия активации отжига. Отсюда видно, что изменение величин E и T сильно влияет на отжиг. Энергия активации отжига треков в разных минералах значительно различается. Например, в монаците она составляет 0,5 эВ, а в эпидоте достигает 13 эВ. Это означает, что при температуре около 20°C треки в монаците стабильны не более десятков млн. лет, тогда как в эпидоте сохраняются в течение всей геологической истории Земли. Минералами, очень хорошо сохраняющими треки, являются диопсид, эпидот (энергия активации отжига треков 8–12 эВ), хорошо сохраняются треки в цирконе, сфене, гранате (4–5 эВ), в меньшей степени устойчивы треки в слюдах, апатите, стеклах (1,5–3 эВ). Из перечисленных минералов чаще всего для определения возраста используются стекла, апатит, сфен, слюды.

Экспериментальное исследование способности минерала сохранять треки служит для оценки достоверности получаемого возраста

при известной температуре и длительности природного теплового воздействия на минерал. Однако эти факторы далеко не всегда известны. Важным усовершенствованием метода треков явилась возможность коррекции получаемых возрастов, основанная на обнаружении того факта, что информацию об интенсивности отжига несут сами треки [2]. Уменьшение длины остающихся после отжига треков и диаметра их канала закономерно связано с уменьшением их количества. Все это обусловлено уменьшением скорости растворения минерала по треку после отжига. Для экспериментального определения такой зависимости используется соотношение между "свежими" и отожженными треками осколков индуцированного деления урана (рис. 1, а). Далее путем сравнения размеров "свежих" индуцированных и природно отожженных спонтанных треков, находят долю сохранившихся спонтанных треков от их полного количества. Это дает возможность рассчитать реальный возраст минерала. Естественно, такой расчет можно сделать лишь в том случае, если отжиг не привел к полному уничтожению спонтанных треков. Редукция размеров треков при отжиге наглядно видна на гистограмме (рис. 1, б), когда максимум смещается в сторону меньших значений. Различные по температуре режимы отжига треков будут выделяться на гистограммах отдельными пиками. При этом можно рассчитать не только реальный возраст минерала, но и время окончания термального воздействия по числу треков, соответствующих максимумам на гистограммах. Для стекол предложен также расчетный способ определения зависимости "размер - плотность треков" путем определения соотношения скоростей общего растворения стекла и по оси неотожженного трека.

Если в стеклах для введения коррекции на отжиг треков обычно измеряется наибольший диаметр ямки травления, то в кристаллах измеряется длина треков. Более прямым является способ "трек в треке" [3], когда определяется длина горизонтально расположенного трека, вскрытого в глубине минерала через треку, соприкасающийся с ним и выходящий на поверхность. В этом случае зависимость "длина-плотность" близка к пропорциональной и экспериментальное ее определение, видимо, не всегда обязательно. Такая пропорциональность обусловлена чисто геометрическим фактором [4]. Этот способ возможен только при высокой плотности треков, порядка 10^6 тр/см², обеспечивающей частое соприкосновение треков. Способ измерения длины "трек в трещине", хотя и может быть применен при невысокой плотности треков путем создания искусственных трещин, представляется менее точным из-за погрешности, вызываемой шириной трещины.

Другой вариант определения реального значения возраста на образцах, испытывавших природный отжиг треков [5], аналогичен способу ступенчатого отжига в методе ^{40}Ar - ^{39}Ar . В данном случае выполняется ступенчатый синхронный отжиг треков спонтанного и индуцированного деления урана, в ходе которого изменяется их количественное соотношение. Наиболее подвержены отжигу концы треков, при-

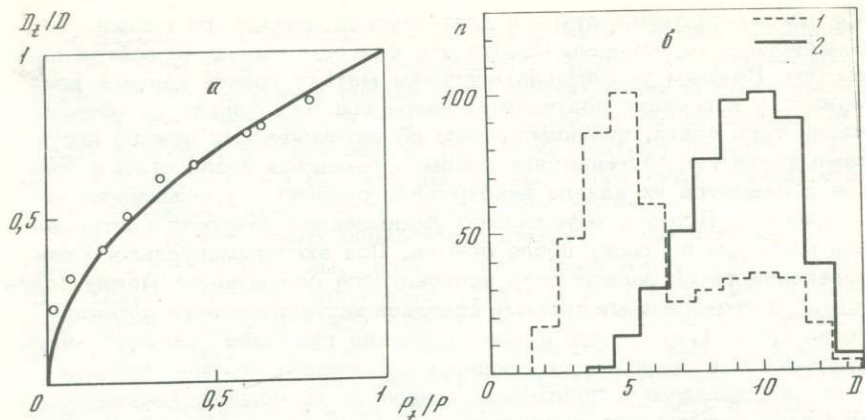


Рис. 1. Зависимость между плотностью треков и их размером в вулканическом стекле при его отжиге (а), гистограммы размеров треков в тектитовом стекле после природного отжига (1) и без отжига (2) — (б)

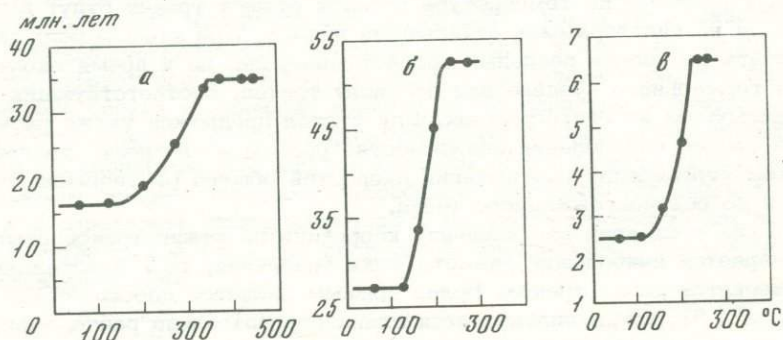


Рис. 2. Спектры кажущихся значений возраста в природных стеклах при синхронном отжиге спонтанных и индуцированных треков

чем укорачивание треков означает уменьшение их плотности на плоскости наблюдения. Поэтому, если в природных условиях концы треков с малой энергией активации уже потеряны, то и в эксперименте отжиг начинается с концов индуцированных треков с меньшей энергией активации и соотношение P_s/P_i увеличивается. Когда же оно стабилизируется (плато на графике рис. 2), это означает, что длина и соответственно плотность тех и других треков уменьшилась в равной степени и их соотношение равно первоначальному. Следовательно, рассчитываемый возраст должен отвечать реальному возрасту минерала. Однако данный вариант метода треков пока еще мало изучен.

Среди других причин, вызывающих потерю треков в минералах, иногда отмечаются химическое преобразование минерала и ударная

деформация. Высокое давление относительно мало влияет на сохранность треков. В некоторых случаях, как например в слюдах, приходится считаться с миграцией урана.

К сожалению, константа скорости спонтанного деления урана не определена пока однозначно. Сводка значений приведена в работе K.Thiel, W.Herr [6]. По-видимому, следует предпочитать определения константы, выполненные методом треков. Однако полученные в этом случае значения разбиваются на две группы, близкие к $7,03 \cdot 10^{-17} \text{ лет}^{-1}$ и $8,46 \cdot 10^{-17} \text{ лет}^{-1}$. Первая величина определена в основном путем выдержки металлического урана с детектором осколков деления, вторая — по окрашенным ураном стеклам с известной датой изготовления. Последняя величина может быть получена и другим методом. Можно надеяться, что сравнением результатов определения возраста методом треков с данными других геохронологических методов в ближайшем будущем удастся уточнить значения константы.

Судя по термической устойчивости треков в минералах, область применения метода треков ограничивается фанерозоем, хотя в некоторых случаях могут быть получены и более древние значения. Чаще этот метод применяется для мезозойских и кайнозойских образований. Ценность метода значительно повысилась благодаря возможности контролировать получаемые результаты и корректировать заниженные возрастные значения при природном отжиге треков. Достоинство метода также — его относительная простота. Однако для диагностики и подсчетов треков требуется определенный опыт. Некоторые ограничения накладывает требование минимального для диагностики соотношения треков и ядерных дефектов. По этой причине мало используются породообразующие минералы, имеющие обычно низкую плотность треков спонтанного деления.

Применение метода треков особенно рационально, когда не удается использовать классические уран-свинцовый и калий-аргоновый методы из-за отсутствия нужных минералов, малой чувствительности при небольших возрастах, из-за влияния искажающих факторов и др. [7]. Так, методом треков оказалось возможным датировать по циркону кимберлитовые трубки Якутии и показать разновозрастность различных кимберлитовых полей [8]. В другом случае нами была продемонстрирована возможность датирования методом треков глубоководных океанических базальтов. В этих породах избыточный аргон, не подвергшийся дегазации при кристаллизации породы под давлением, сильно завышает K/Ar возраст. В данной работе, а также в работе F. Aumento, J.G. Souther [9], реализована возможность определения очень низких возрастных значений порядка сотен, десятков и даже единиц тысяч лет. Правда, при этом возрастают затраты труда для подсчета статистически достаточного числа треков. Определение возраста подобных образцов, даже и не содержащих избыточного аргона, K/Ar методом представляет собой сложную задачу в настоящее время. Метод треков, кроме того, может использоваться для проверки правильности результатов K/Ar метода, его применимости. Так, было установлено, что хорошо проплавленные в

результате метеоритного удара в олигоценовое время древние породы не содержат накопленного ранее аргона, и по двум методам получены относительно близкие значения [10].

Способность треков к отжигу часто используется для определения времени наложенных процессов, сопровождающихся прогревом. В том случае, когда эпизодический отжиг уничтожает все накопленные ранее треки и далее идет образование новых, полученный возраст является временем отжига. Когда же треки при эпизодическом отжиге уничтожаются лишь частично, то анализ гистограммы их размеров дает возможность установить время отжига и реальный возраст минерала. Таким образом датировался контактовый метаморфизм и другие наложенные процессы. Интересен случай, когда в зоне гидротермального изменения по алуниту K/Ar методом было получено две группы возрастных значений [11]. Методом треков по апатиту был подтвержден более древний возраст. Так было установлено, что имеет место только одна гидротермальная стадия и поздний алунит не гидротермальный, а гипергенный. В ином случае при повторном гидротермальном прогреве трековый возраст апатита был бы сильно занижен.

На отжиге треков основано датирование некоторых тектонических процессов, в частности, вертикального перемещения горных пород [12]. При этом определяется время прохождения породы через определенный геотермический уровень, что дает возможность изучать скорость поднятия в геологическом прошлом и судить о подъеме отдельных блоков горных пород.

Иногда возможна оценка времени привноса урана в трещины в минерале. Наличие в этих местах повышенного количества урана, не поддержанного треками его спонтанного деления, говорит об относительно недавнем его привносе [13].

В качестве примера определения возраста методом треков на очень малом количестве вещества можно привести датирование микротектитов, выделенных из керна осадков Карибского моря [14]. Возраст в 35 млн. лет был определен на пробе весом в 0,5 мг. В другом случае на зернах цирконов общим весом в 0,05 мг получен возраст в 2,5 млн. лет [15]. В обоих случаях определения согласуются с данными других методов. Такие датировки невозможно осуществить никакими другими методами.

Несмотря на ряд ограничений, метод треков может успешно применяться для решения ряда геохронологических задач, являясь в некоторых случаях единственным, позволяющим определить абсолютный возраст.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. Nuclear tracks in solids. California Press, 1975.
2. Storzer D., Wagner G.A. Correction of thermally lowered fission tracks ages in tektites. — Earth Planet. Sci. Lett., 1969, 5, N 7, p. 463.

3. Lal D. Recent advances in the study of fossil tracks in meteorites due to heavy nuclei of the cosmic radiation. — *Space Science Rev.*, 1969, 9, p. 623–650.
4. Шуколюков Ю.А., Крылов И.Н., Толстихин И.Н., Овчинникова Г.В. Треки осколков деления урана в мусковите. — *Геохимия*, 1965, № 3.
5. Storzer D., Poupeau G., OrceI M.J. Ages-plateaux de mineraux et verres par la methode des traces de fission. — *Compt. Rend. ser. D*, 1973, 276, N 2.
6. Thiel K., Herr W. The ^{238}U spontaneous fission decay constant re-determined by fission tracks. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1976, 30, N 1.
7. Комаров А.Н., Сквородкин Н.В., Карапетян С.Г. Определение возраста природных стекол по трекам осколков деления урана. — *Геохимия*, 1972, № 6.
8. Комаров А.Н., Житков А.С., Илупин И.П., Сквородкин Н.В. Определение возраста кимберлитов Якутии по цирконам методом треков. — *Геол. рудн. месторождений*, 1973, № 4.
9. Aumento F., Souther J.G. Fission-track dating of late tertiary and quaternary volcanic glass from Mt. Edziza Volcano, British Columbia. — *Can. J. Earth Sci.*, 1973, 10, N 7.
10. Комаров А.Н., Райхлин А.И. Сравнительное изучение возраста импактитов методом треков и калий-аргоновым. — *ДАН СССР*, 1976, 228, № 3.
11. Ashley R.P., Silberman M.L. Direct dating of mineralization at Goldfield, Nevada, by potassium-argon and fission-track methods. — *Econ. Geol.*, 1976, 71, N 5.
12. Schaer J.P., Reimer G.M., Wagner G.A. Actual and ancient uplift rate in the Gotthard region, Swiss Alps: a comparison between precise levelling and fission-track apatite age. — *Tectonophysics*, 1975, 29, p. 293.
13. Комаров А.Н., Шуколюков Ю.А. О форме нахождения урана в слодах. — *Геохимия*, 1966, № 11.
14. Glass B.P., Baker R.N., Storzer, Wagner G.A. North American microtektites from the Caribbean Sea and their fission track age. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1973, 19, p. 184.
15. Hurford A.J., Gleadow A.J.W., Naeser C.W. Fission-track dating of pumice from the KBS Tuff, East Rudolf, Kenya. — *Nature*, 1976, 263, N 5580.

Л. И. Агеева, Э. А. Дмитриев

ПРИМЕНЕНИЕ К-Аг МЕТОДА ДАТИРОВАНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В ОБЛАСТЯХ С ПОЛИЦИКЛИЧНЫМ РАЗВИТИЕМ

В областях с полициклическим тектоническим развитием, к которым относятся активизированные срединные массивы, края платформ и щитов, вовлеченные в тектоно-магматические процессы соседних складчатых областей, ядерные части крупных антиклинорий, сложенные породами кристаллического основания, на которых развивались более поздние геосинклинальные прогибы, возникают большие трудности при определении возраста метаморфических и интрузивных пород. Проявление последнего этапа метаморфизма в таких районах часто не позволяет пользоваться палеонтологическими методами определения возраста отложений вследствие уничтожения органических остатков, другие геологические методы не дают однозначных результатов, а радиологические измерения устанавливают лишь время последнего термального прогрева пород.

В настоящее время известно много областей с дискордантным соотношением геологического и радиологического возрастов объектов. Один из таких районов — это Южный Памир, представляющий собой складчатую область киммерийско-альпийской консолидации. Кристаллическое основание выходит здесь на поверхность в трех местах: в зоне Юго-Западного Памира, в Ванч-Язгулемском антиклинории и в ядерной части Музкол-Рангкульского антиклинория. Во всех указанных районах наблюдается несоответствие геологического и радиологического возраста древних магматических и метаморфических пород. К-Аг даты, полученные по древним гранитоидным и метаморфическим породам, оказываются равными радиологическому возрасту самых поздних интрузивных образований.

Мы детально исследовали площадь Музкол-Рангкульского антиклинория для выяснения причин омоложения и возможных путей установления важнейших стратиграфических рубежей, а также другие области со сложным полиэтапным развитием.

Исследования показали, что докембрийские по геологическим представлениям породы дают такие же цифры возраста, как и молодые образования киммерийско-альпийского тектоно-магматического цикла. Установлено, что распределение значений К-Аг возраста в целом по региону таково, что возраст уменьшается по мере удаления от центра антиклинория к его краям, причем, К-Аг даты, полученные для калиевых полевых шпатов, оказались выше, чем для сингенетичных слюд. Наблюдая подобную картину на Юго-Западном Памире, Л.Л. Шанин и др. [1] и Л.К. Левский и др. [2] объясня-

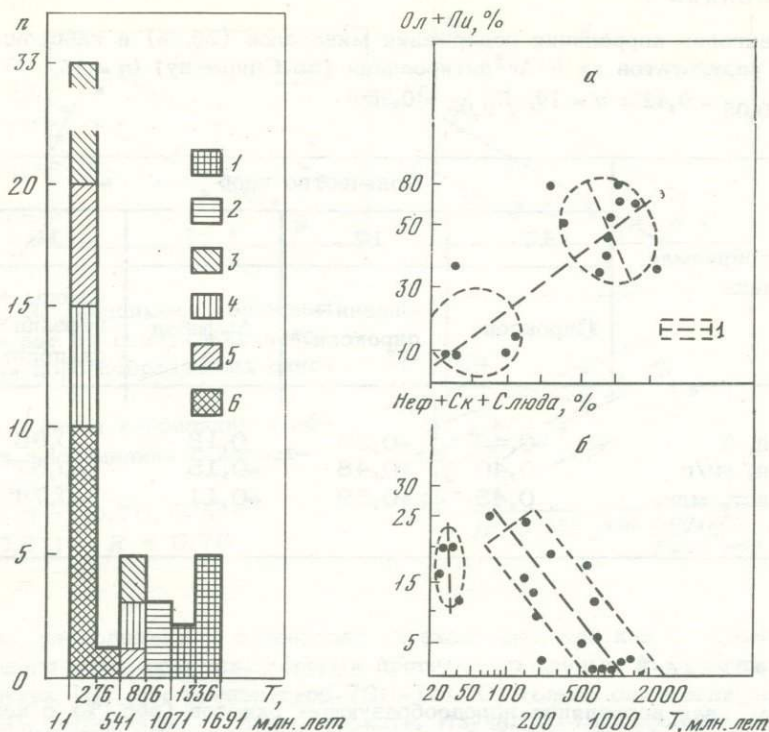


Рис. 1. Гистограмма распределения К-Аг значений возраста древних основных пород Музкол-Ранкульского антиклинория

1 – малоизмененные дерзолиты, оливковые пироксениты; 2 – малоизмененные габбро; 3 – амфиболитизированные породы; 4 – биотитизированные породы; 5 – нефелинитизированные и скаполитизированные породы; 6 – породы с несколькими видами наложенной минерализации

Рис. 2. Зависимость значений К-Аг дат от содержания первичных и наложенных минералов

1 – линия корреляции и область рассеивания с вероятностью 80%
 а – $R = 0,59$; б – $R = -0,74$

ют ее прогревом пород, при котором слюды полностью теряют аргон, а в калишпатах он сохраняется. По-видимому, это происходит и в зоне Центрального Памира, причем центр прогрева, располагался, очевидно, в ядерной части антиклинория и температурное влияние несколько снижалось к периферии.

Основываясь на свойстве амфиболов и пироксенов терять радиогенный аргон при более высокой температуре, чем слюды и полевые шпаты, авторы провели геохронологические и петрологические исследования древнейших по геологическим представлениям габброидных

Таблица 1

Ранговая корреляция содержания минералов (об. %) в габброидах и результатов их К-Аг датирования (по Спирмену) ($n = 16$, $R_{0,05} = 0,425$; $n = 19$, $R_{0,05} = 0,386$)

Анализируемая величина	Количество проб			
	17	17	17	19
	Пироксен	Оливин + пироксен	Амфибол	Слюды + нефелин + скаполит
Калий, %	-0,48	-0,58	0,18	0,66
Аргон, нг/г	0,40	+0,48	-0,15	-0,67
Возраст, млн. лет	0,45	+0,59	-0,11	-0,74

Таблица 2

Ранговая корреляция породообразующих окислов (вес. %) с концентрациями аргона и К-Аг датами (по Спирмену) ($n = 17$; $R_{0,05} = 0,410$)

Анализируемая величина	ΣFe	TiO_2	SiO_2
Возраст, млн. лет	-0,05	-0,13	0,22
Аг, нг/г	-0,22	-0,15	-0,20

Таблица 2 (окончание)

Анализируемая величина	Na_2O	CaO	MgO	K_2O
Возраст, млн. лет	-0,70	0,25	0,76	-0,61
Аг, нг/г	-0,31	0,04	0,57	-0,46

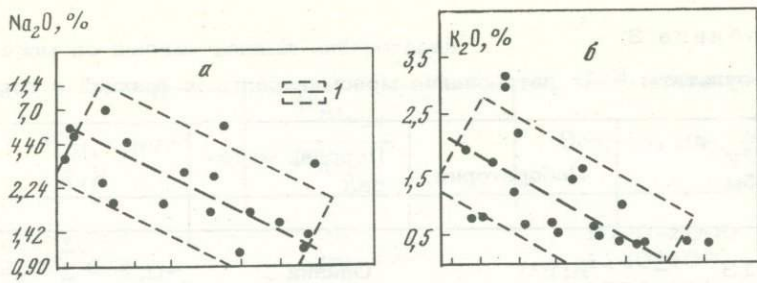
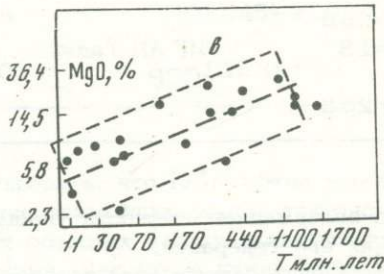


Рис. 3. Зависимость значений К-Аг дат от содержания некоторых породообразующих окислов

1 — линия корреляции и область рассеивания с вероятностью 80%
 а- $R = -0,70$; б- $R = -0,61$; в- $R = 0,76$



пород, расположенных в пределах антиклинория, так как в случае позднего метаморфизма, который протекал по данным М.С. Дюфура и других [3] при температуре 700–750°C, только они могли сохранить информацию о своем возрасте. Изучались многофазные массивы габбро-пироксенитов, лерцолитов, диоритов, обычно в той или иной мере амфиболитизированных и задетых процессами щелочного метасоматоза. Наложение этих же процессов на гранитоиды, например, докембрийского зорбулуокского комплекса, не привели к заметным изменениям пород в силу почти равновесного состава метасоматизирующих растворов с этими породами. В этом отношении габброиды оказываются весьма чувствительными к наложенным процессам и реагируют на них изменением состава и появлением вторичных минералов. Наличие в отдельных телах неизменных разностей пород говорит о слабом проявлении наложенных процессов и принципиальной возможности получения по этим образованиям значений К-Аг возраста, наиболее приближающихся к истинному.

При проведении К-Аг датирования габброидов был получен чрезвычайно широкий спектр значений от 10 до 1690 млн. лет (рис. 1). Согласно альтернативной гипотетической модели Вассербурга, подобная форма гистограммы соответствует случаю эпизодической потери аргона, когда вероятность стирания признаков событий большая, но их все еще можно различить [4].

Корреляционным анализом установлено, что значения К-Аг дат линейно уменьшаются с ростом доли новообразованных минералов в породе (рис. 2, табл. 1). Отсутствие корреляции К-Аг датиро-

Таблица 3

Результаты К-Аг датирования мономинеральных фракций и породы

Номер пробы	Лаборатория	Порода, минерал	К, %
Д=13	ИГЕМ	Оливин	~0,1
Д=13		Амфибол	0,27±0,03
Д=263	ИГ АН Тадж. ССР	Оливин	0,18±0,03
Л=13		Оливиновый пироксенит	0,36±0,06
Д=263		То же	0,51±0,05

вок с содержанием амфибола указывает на наличие в породе нескольких его генераций.

Выявление зависимости возраста от химического состава пород показало, что с ростом содержания окиси магния значение К-Аг дат увеличивается, а с повышением концентрации щелочей оно уменьшается (рис. 3, табл. 2).

Таким образом, чрезвычайно широкий спектр дат объясняется различной степенью переработки докембрийских габброидов в результате наложения на них более поздних процессов метаморфизма и метасоматоза.

О надежности древних датировок свидетельствует совпадение цифр возраста, полученных в нашей лаборатории по породе в целом и в лаборатории ИГЕМ по монофракциям оливина и амфибола (табл. 3).

Таким образом, наиболее высокие значения К-Аг дат, полученных для габброидов, ближе всего соответствуют времени их внедрения и, следовательно, возраст основных по составу пород по крайней мере протерозойский.

Установление докембрийского возраста габброидов позволяет отнести прорываемые ими немые толщи также к докембрию. Метаморфизм этих пород, а также гранитизацию, выразившуюся в образовании согласных тел гнейсогранитов и полей мигматитов, по-видимому, следует считать докембрийскими. Все это свидетельствует о том, что в Музкол-Рангкульском антиклинории было не менее двух циклов магматизма, завершавшихся этапами высокотемпературного метаморфизма и гранитизации. Древний докембрийский цикл фиксируется внедрением габброидов и последующим региональным метаморфизмом и гранитизацией, молодой киммерийско-альпийский цикл проявился в образовании ряда гранитоидных формаций, сопровождавшихся формированием зонального метаморфического комплекса в ядерной части антиклинория.

в целом по данным разных лабораторий

^{40}Ag , нг/г	$\frac{^{40}\text{Ag}_{\text{рад}}}{^{40}\text{Ag}_{\text{общ}}}$	Возраст, млн. лет.
$26,5 \pm 0,7$	35	1500–2000
$28,7 \pm 0,7$	36	1140 ± 100
$29,4 \pm 0,8$	36	1550 ± 100
$48,2 \pm 0,8$	65,48	1345 ± 150
$74,7 \pm 2,0$	78,70	1453 ± 150

Таким образом, можно констатировать, что K-Ag метод можно с успехом применять для установления важнейших этапов тектоно-магматического процесса и в сложных областях с полициклическим проявлением магматизма и метаморфизма. Для этого нужно исследовать не гранитоидные или метаморфические породы, а габброиды, сохранившие хотя бы в отдельных участках свой первичный минеральный состав. При этом следует убедиться, что в них нет избыточного аргона. Единичные и случайно совпадающие даты нельзя принимать за возраст образования данной породы. Заключение о возрасте можно делать только после тщательной увязки геологических, петрографических и геохронологических данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шанин Л.Л., Волков В.Н., Аракелянц М.М., Баирова Э.П., Гольцман Ю.В., Лицарев М.А. Некоторые закономерности омоложения радиологического возраста горных пород на Юго-Западном Памире. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 4.
2. Апруб С.В., Левский Л.К., Мурина Г.А., Федорова И.В. Временные и температурные характеристики пород Ю-3 Памира. (Труды XVIII сессии Комиссии по опр. возр. геол. формаций). М.: Наука, 1975.
3. Дюфур М.С., Котов М.Р. Термодинамические условия проявления процессов метаморфизма и метасоматоза в породах восточной части Центрального Памира. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 10.
4. Дэмон П.А. Калий-аргоновый метод датирования изверженных и метаморфических пород и его применение к изучению горных массивов провинции бассейнов и хребтов на территории штатов Аризона и Сонора. – В кн.: Радиометрическое датирование. М.: Атомиздат, 1973.

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ДИСКОРДАНТНЫХ КАЛИЙ-АРГОНОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ ВОЗРАСТА

Обоснованная интерпретация дискордантных значений возраста, полученных изотопными методами и, в частности, калий-аргоновым методом, является основной задачей современной геохронометрии.

Система "калий - радиогенный аргон" особенно чувствительна к различного рода пост-кристаллизационным воздействиям, и для правильного понимания радиологических данных необходимо изучение закономерностей изменения возраста различных минералов в зависимости от интенсивности наложенных процессов.

В настоящей работе рассматриваются закономерности изменения кажущихся значений возраста различных минералов при термическом воздействии на систему и предлагается способ получения неискаженного возраста.

Термическое воздействие изучено наиболее полно как в лабораторных, так и в полевых условиях. Петрографический анализ может установить влияние иных процессов и отобрать для последующего изучения те образцы, дискордантность возрастов которых следует отнести (в первом приближении) за счет тепловых потерь аргона. Следует иметь в виду известную условность термина "термическое воздействие". В природе, по-видимому, оно встречается редко в чистом виде, так как повышение температуры сопровождается дегидратацией, окислением, фазовыми переходами и прочими процессами, протекающими за счет имеющихся в породе и минералах веществ и элементов без привноса извне. Однако в этих случаях, вероятнее всего, за большую часть потерь отвечает все же термически активированная миграция аргона и именно такие потери и имеются в виду в дальнейшем.

Объяснение расходящихся значений калий-аргоновых данных в этом случае следует обосновать различной способностью минералов удерживать радиогенный аргон при тепловой нагрузке. Эту способность можно исследовать различными лабораторными методами, включая аргонографию и метод нейтронной активации. В дальнейшем восстановление неискаженных значений возраста можно выполнить либо аналитически [1], либо графически, как будет показано ниже.

Аргонограммы минералов, отвечающие различному характеру выделения аргона, отличаются следующими параметрами: количеством максимумов скорости выделения радиогенного аргона, населенностью каждого положения, значением диффузионных параметров E (энергия активации) и C (частотный фактор).

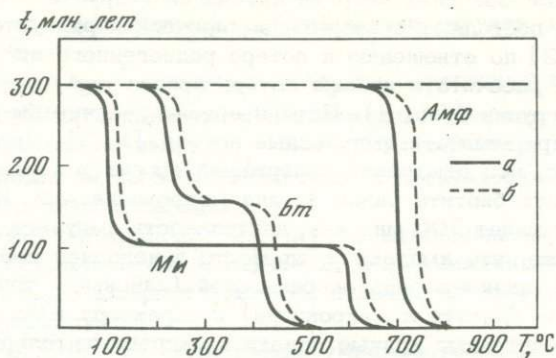


Рис. 1. Расчетная схема потерь аргона минералами при тепловой нагрузке

Потери: а - непрерывные, б - импульсные. Диффузионные параметры: амфибол (Амф) - $E = 120$ ккал/моль, $C = 10^{11}$ сек $^{-1}$; биотит (Бт) - $E_1 = 50$ ккал/моль, $C_1 = 10^6$ сек $^{-1}$, $E_2 = 70$ ккал/моль, $C_2 = 5 \cdot 10^7$ сек $^{-1}$; микроклин (мкркл) - $E_1 = 35$ ккал/моль; $C_1 = 3 \times 10^4$ сек $^{-1}$; $E_2 = 100$ ккал/моль; $C_2 = 10^9$ сек $^{-1}$

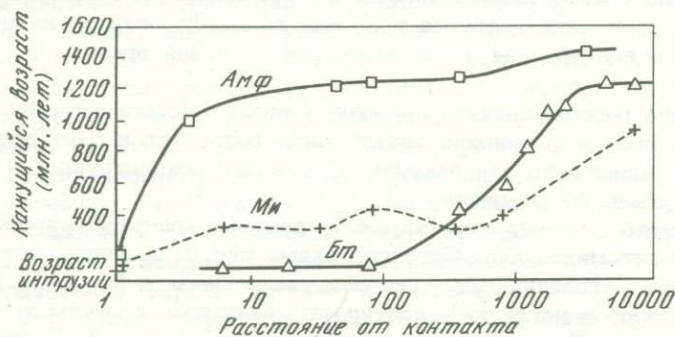


Рис. 2. Изменение кажущихся возрастов в экзоконтакте штока Элдора, по [4]

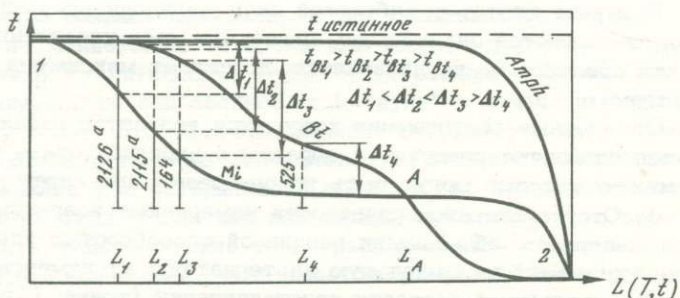


Рис. 3. Схема потерь аргона минералами, применяемая для интерпретации дискордантности (объяснение в тексте)

Измеренные значения энергии активации и другие особенности аргонограмм позволяют объяснить эмпирический ряд устойчивости минералов [2] по отношению к потере радиогенного аргона и дают возможность рассчитать кривые потерь аргона при изменении термической нагрузки (рис. 1). Потери аргона рассчитаны для двух моделей: непрерывные и импульсные потери [1, 3]. При расчете было принято, что отношение содержаний аргона в первом и втором положениях для биотита равно 1, для микроклина - 2. Исходный возраст составляет 300 млн. лет, длительность импульса - 10 млн. лет. Принято также, что импульс имел место в недавнее время.

По форме, наличию ряда особенностей (например, точка инверсии возрастов биотита и микроклина) и характеру возрастных соотношений рассчитанные кривые близки к экспериментальным кривым, полученным при изучении экзоконтактов интрузий, в частности, для классического экзоконтакта штока Элдора [4]. Это свидетельствует о принципиальной правильности исходных предпосылок. Вместе с тем наблюдается известное расхождение рассчитанных и "природных" кривых, выраженное в большей сглаженности последних. Видимо, для некоторых энергетических положений существует разброс величины диффузионных параметров $E \pm \delta E$ и $C \pm \delta C$. Схема, изображенная на рис. 3, в большей степени приближается к природной ситуации. Изменение возраста показано в зависимости от некоторого оператора воздействия L , являющегося функцией времени и температуры.

Анализ рассчитанных и природных кривых позволяет выявить закономерности изменения соотношения возрастов и дает возможность использовать эти закономерности для реконструкции неискаженных значений возраста.

Рассмотрим, например, характер взаимоотношения возрастов в паре биотит-микроклин. Согласно схеме рис. 3, различие возрастов биотита и микроклина (Δt) сначала увеличивается (по мере увеличения тепловой нагрузки), достигает максимума и затем уменьшается до нуля. При определенном уровне воздействия (L_A) происходит инверсия возрастных значений (точка A), и возраст микроклина, начиная с этого момента, выше возраста биотита, вплоть до полной потери аргона обоими минералами.

В случае биотит-амфиболовой пары вариации величины $\Delta t = t_{amph} - t_{bt}$ описываются значительно проще. По мере увеличения интенсивности процесса Δt увеличивается, достигает максимума и падает до нуля.

Отмеченные соотношения кажущихся возрастов различных минералов позволяют следующим образом конкретизировать основные положения, которые могут быть использованы при интерпретации.

1. Отсутствие дискордантности измеренных возрастных значений для минералов, обладающих различной способностью удерживать аргон, указывает на следующую альтернативу: а) измеренное значение соответствует возрасту кристаллизации (точка 1, рис. 3); б) измеренное значение отвечает времени наложенного процесса (точ-

ка 2, рис. 3). В последнем случае интенсивность процесса значительна, и он идентифицируется, в большинстве случаев, петрографическими методами.

2. Если $t_{Bt_1} > t_{Bt_2}$, причем $\Delta t_1 < \Delta t_2$, то наложенный процесс имел умеренную интенсивность и неискаженный возраст породы равен или незначительно выше t_{Bt_1} . При таком характере воздействия возраст амфибола не должен измениться, и практически он соответствует времени кристаллизации.

3. Если $t_{Bt_1} > t_{Bt_2}$, причем $\Delta t_1 > \Delta t_2$, то интенсивность воздействия значительно выше, чем в случае 2, а неискаженный возраст много больше t_{Bt_1} . Возраст амфибола незначительно отличается от времени кристаллизации.

4. Если $t_{Bt} < t_{Mi}$, то существенно уменьшается и возраст амфибола. Время наложенного процесса определяется возрастом биотита или незначительно ему уступает. Возраст кристаллизации заведомо выше возраста амфибола. Сказанное выше является основой графического метода анализа дискордантности. Практически для реализации метода необходимо выполнение лишь одного условия: различные минералы обладают различной степенью сохранности радиогенного аргона. Существо графического метода поясняется рис. 4, а. В декартовой системе по оси x откладываются значения кажущегося возраста минерала, надежнее удерживающего аргон, по оси y — значения возраста другого минерала. Если интенсивность наложенного процесса была различной для разных частей исследуемого объекта, то анализированные образцы (пары минералов) образуют семейство закономерно расположенных точек. Линия, проведенная под углом 45° из начала координат — прямая согласованных значений — конкордия. Очевидно, что если исследуемые образцы не испытали наложенного процесса, то семейство точек вырождается в одну точку, лежащую на конкордии и соответствующую возрасту объекта. Если воздействие было достаточно интенсивным и весь накопленный к этому моменту аргон потерян, то образцы опять попадут в одну точку на конкордии, соответствующую времени наложенного процесса. В промежуточных случаях точки образуют дугу, опирающуюся на конкордию в двух определенных выше точках.

Отметим характерные особенности кривой на рис. 4, а. При слабом воздействии возраст минерала, лучше удерживающего аргон, практически не меняется, в то время как возраст другого начинает уменьшаться. Аналитические точки будут расположены на прямой, перпендикулярной оси абсцисс, т.е. "дуга" в начале имеет прямолинейный участок. Его величина зависит от разности энергий активации выделения аргона из минералов. При сильном воздействии один из минералов уже потерял весь аргон, и его возраст больше не может изменяться, тогда как кажущийся возраст другого продолжает падать. Аналитические точки располагаются параллельно оси абсцисс, т.е. в конце дуги также имеется прямолинейный участок.

В случае биотит-микроклиновой пары и некоторых других случаях, семейство точек может образовать более сложную кривую, пере-

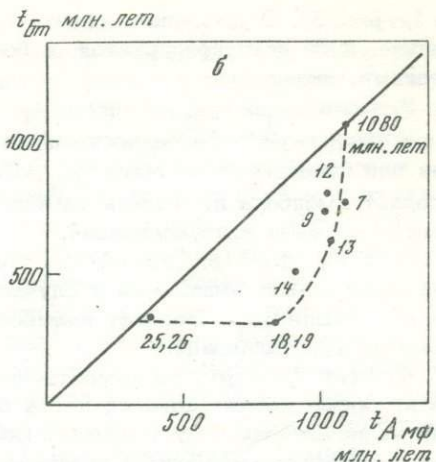


Рис. 4. Графический метод анализа (объяснение в тексте) (а) и его применение к метаморфизованным породам (б). Аналитические данные, по Даллмейеру [5]

секающую конкордию в трех точках (см. пунктирную кривую на рис. 4, а).

В качестве примеров использования метода ниже приводятся два подобных построения. Первое основывается на экспериментальных данных, заимствованных из работы Даллмейера [5] и приведено на рис. 4, б. Регионально метаморфизованные около 1100 млн. лет тому назад первично осадочные породы примерно 330–350 млн. лет назад были вновь подвергнуты метаморфизму с четко выраженной зональностью. Анализировались образцы из профиля, перпендикулярного зональности. Расположение точек на нашем графике (использована биотит–амфиболовая пара) подтверждает правильность предлагаемого метода. Большая кривизна возрастной “дуги” объясняется значительной разницей в энергиях активации радиогенного аргона для биотита и амфибола. Видно, что потеря ~15% аргона из амфибола сопровождается практически полной потерей аргона из биотита. Верхнее пересечение кривой с конкордией отвечает возрасту 1050–1100 млн. лет, соответствующему изохронному возрасту 1060 млн. лет.

Второй пример основывается на аналитических данных (см. табл.), полученных нами при исследовании пород Кыджимитского комплекса лейкократовых гранитов в Забайкалье.

Рассмотрим подробнее полученные результаты. Возраст биотитов во всех случаях выше возраста калиевых полевых шпатов, что указывает на умеренный характер наложенного процесса. На схеме (рис. 3) все образцы размещаются слева от точки А. Для выяснения времени кристаллизации пород необходимо уточнить, в какой части схемы – ближе к точке А или к точке 1 – расположены аналитические данные (заметим, что амфибол в лейкократовых гранитах

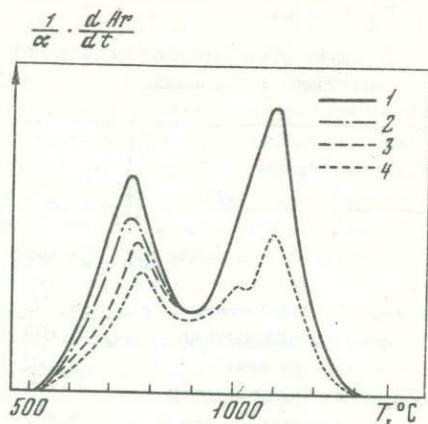
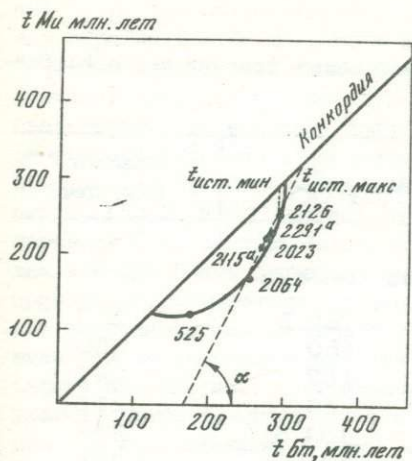


Рис. 5. Применение графического метода к породам Кыджимитского комплекса

Рис. 6. Аргонogramмы биотитов из пород Кыджимитского комплекса

Образцы: 1 - 2126, 2 - 2115а, 3 - 2064, 4 - 525

отсутствует). Для этого воспользуемся данными для образцов 2126, 2115а, 2064 и 525.

Рассмотрим изменение величины $\Delta t = t_{Bt} - t_{Mi}$ по мере изменения возраста биотита. Очевидно, чем меньше возраст, тем интенсивнее воздействие. Из таблицы видно, что Δt увеличивается от пробы 2126 к 2115а и далее к пробе 2064 (случай 2, см. выше). Для пробы 525 Δt вновь уменьшается (случай 3). Все эти изменения находятся в соответствии со схемой рис. 3 и позволяют судить о возрасте комплекса, который несколько выше или равен возрасту биотита пр. 2126, т.е. ≥ 290 млн. лет.

Схема на рис. 3 хорошо передает "динамику" процесса омоложения, но не позволяет точно определить положение различных точек и, следовательно, точно вычислить возраст. В то же время удовлетворительный результат дает метод графического анализа, как это показано на рис. 5. По аналитическим точкам уверенно определяется кривая, пересекающая конкордию в точке ~ 300 млн. лет.

Полученный результат совпадает с возрастом мусковита из грейзенизированных вмещающих пород (по калий-аргоновому и рубидий-стронциевому методам) и с рубидий-стронциевым изохронным возрастом Кыджимитского массива. Такое совпадение вряд ли является случайным и свидетельствует о корректности предлагаемого метода.

Интересно проследить изменение вида аргонogramм биотитов из исследованных пород (рис. 6). Наблюдается последовательное уменьшение первого пика от обр. 2126 к обр. 2064. Отношение площа-

Таблица

Данные К-Аг метода для мономинеральных фракций пород Кыджимитского комплекса

Проба, минерал	К, %	Аг рад, $\frac{\text{нг}}{\text{г}}$	Возраст, * млн. лет
Кыджимитский массив			
2126: плагиоклаз	4,78	89,2	257
микроклин	8,80	159	250
биотит	7,32	157	292
2115а: плагиоклаз	0,97	14,7	215
микроклин	8,47	131,5	212
биотит	7,14	139	268
64: мусковит	8,87	210	312
Имский массив			
2023: плагиоклаз	1,12	18,6	230
микроклин	10,3	166	223
биотит	7,75	155	274
525: плагиоклаз	2,55	29,0	160
микроклин	8,75	74,6	122
биотит	7,41	91,2	174
Итанцинский массив			
2077а: плагиоклаз	1,10	17,6	223
биотит	8,20	167,5	279
Джилиндинский массив			
2291а: плагиоклаз	1,69	26,3	210
микроклин	9,64	161	230
биотит	4,37	90,0	282
Нырокский массив			
2064: плагиоклаз	5,49	61,2	158
микроклин	9,69	116,2	169
биотит	7,44	136	252

* Ошибка в определении возраста не превышает 3-5%.

дей S_I/S_{II} (и, следовательно, содержания Ar) изменяется от 0,78 для образца 2126 до 0,66 в образце 2115^a и до 0,55 в обр. 2064. Пересчет данных на отношение 0,78 (для наименее измененного биотита) приводит к возрасту ~290 млн. лет для всех биотитов. Это свидетельствует в пользу предположения о реальном существовании энергетических положений аргона в кристаллической решетке. Закономерное изменение содержания аргона в первом положении в образцах 2115а и 2064 соответствует малоинтенсивному наложенному процессу (что следует также из сопоставления возрастных данных), так как при более сильных воздействиях, отягощенных, вероятно, процессами дегидратации и гидратации, возможно частичное или полное восстановление первичной энергетической структуры [6], что и видно по аргонограмме биотита 525, испытавшего наиболее интенсивное воздействие. Рассмотрим возможность применения предложенного графического метода в случае ограниченного числа образцов, не охватывающих к тому же большую часть диапазона возможных изменений возраста. Предположим, что имеется только два образца, соответствующих, например, пробам 2126 и 2064 (рис. 5). При нанесении на график они, естественно, не могут определить искомую возрастную кривую. Однако в этом случае можно определить возрастные пределы времени образования объекта.

Верхняя граница определяется максимальным измеренным возрастом. Для установления нижней границы проведем прямую через две имеющиеся точки. Пересечение прямой с конкордией определяет нижний предел (в нашем случае 330 млн. лет). Действительно, истинная кривая (точнее, касательная к ней) в момент пересечения с конкордией перпендикулярна оси x , а проведенная прямая образует с осью абсцисс угол (α) меньше 90° (рис. 5). Чем более сильному воздействию подвергнуты породы, тем меньше угол и тем больше различие между верхним и нижним пределом (область допустимых вариаций α составляет $45^\circ < \alpha \leq 90^\circ$).

Вероятно, графический метод анализа дискордантных возрастных данных может быть применен не только в случае чисто термического воздействия. Однако при совокупном влиянии нескольких разнохарактерных процессов вероятнее получить "возрастное облако" без четко выраженной функциональной зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левский Л.К. Возраст и термическая история каменных метеоритов и минералов. — Геохимия, 1964, №7.
2. Демон П.Э. Калий-аргоновый метод датирования изверженных и метаморфических пород и его применение к изучению горных массивов провинции бассейнов и хребтов на территории штатов Аризона и Сонора. — В кн.: Радиометрическое датирование. М.: Атомиздат, 1973.
3. Апруб С.В., Левский Л.К., Федорова И.К. Дискордантные значения возраста и реконструкция температурно-временной истории пород Юго-Западного Памира. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 3.

4. Hart S.R. The petrology and isotopic-mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. — *J. of Geology*, 1964, 72, N 5, p. 493–525.
5. Dallmeyer R.D. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of biotite and hornblende from a progressively metamorphosed basement terrane: their bearing on interpretation of release spectra. — *Geochim. et Cosm. Acta*, 1975, 39, N 12, p.1655–1670.
6. Левский Л.К., Морозова И.М., Рублев А.Г. Феноменологическая теория метода возрастных спектров. — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1976, № 8.

Нарушения радиоактивного равновесия в системе К-Аг, приводящие к дискордантным значениям возраста, следует разделить на нарушения, связанные с повышенной подвижностью или калия, или радиогенного аргона.

Привнос или вынос калия из исследуемых минералов сопровождается, как правило, изменениями, диагностируемыми петрографически или химически, и такие минералы при необходимости могут быть исключены из рассмотрения. Миграция радиогенного аргона в большинстве случаев не сопровождается видимыми изменениями минералов, но часто приводит к неоднозначным результатам и дискредитации самого метода. Знание законов этой миграции может помочь не только восстановить репутацию метода, но и получить дополнительную информацию.

Основной причиной нарушения радиоактивного равновесия за счет Аг считается его диффузия под действием тепловой активации. Многочисленные случаи влияния тепловых воздействий на калий-аргоновые системы можно свести к трем достаточно простым моделям.

Первая модель — контактовый прогрев исследуемых пород в результате внедрения более молодых интрузивных тел, вокруг которых образуется ореол заниженных значений возраста, варьирующих от неизмененного возраста вмещающих пород до возраста интрузий. Этот случай впервые рассмотрен Хартом [1] на примере занижения возраста докембрийских метаморфических пород под действием теплового потока от внедрившегося третичного интрузива. Единственное минералогическое изменение, которое отмечает Харт в зоне контактового прогрева, относится к переходу триклинного микроклина в ортоклаз на расстоянии меньшем, чем одна десятая мощности интрузива. Ореол изменения возраста более обширен. Он превышает мощность интрузива и распространяется не только на полевые шпаты, но и на биотит и амфиболы.

Возрастные контактовые ореолы изучались в дальнейшем Хэнсоном и другими [2, 3] в штате Миннесота, Брандтом и другими [4, 5] на Алданском щите и в Туве, Морозовой и другими [6] на Кольском полуострове. Несмотря на генетические и конфигурационные различия исследованных объектов, выявлена главная черта модели контактового прогрева — зависимость возраста от расположения точки опробования относительного контакта.

Вторая модель – потеря радиогенного аргона минералами пород, залегающих на большой глубине, под действием тепла, выделяющегося в недрах Земли. Очевидно, что в двух крайних случаях мы будем иметь тривиальные решения. Близповерхностные породы полностью сохраняют радиогенный аргон, а находящиеся на больших глубинах будут полностью его терять до тех пор, пока в результате тектонических процессов не будут выведены на гипсометрический уровень, расположенный выше некоторой критической геоизотермы.

Имеется предположение, что такой критической геоизотерме для полевых шпатов соответствует температура 100°C , а для слюд – 300°C . Если поставить вопрос, насколько вероятно появление промежуточных значений возраста, или иначе, каков интервал глубин, в котором будут определены значения возрастов, соответствующие промежуточному случаю между полной потерей и полной сохранностью, то можно выявить интересные детали.

Воспользуемся уравнениями распад-диффузия в форме, приведенной в монографии Х.И. Амирханова, С.Б. Брандта и Е.Н. Бартницкого [7] для сферической геометрии:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}_0} = \frac{6 \lambda_k}{\pi^2 \lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{\exp\left[-\pi^2 n^2 \frac{Dt}{a^2}\right] - \exp(-\lambda t)}{1 - \pi^2 n^2 \frac{D}{a^2 \lambda}} \quad (1)$$

и для плоской:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}_0} = \frac{8}{\pi^2} \frac{\lambda_k}{\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \frac{\exp\left[-\pi^2 (2n+1)^2 \frac{Dt}{a^2}\right] - \exp(-\lambda t)}{1 - \pi^2 (2n+1)^2 \frac{D}{a^2 \lambda}}, \quad (2)$$

где ${}^{40}\text{Ar}$ – накопившийся в минерале радиогенный аргон, ${}^{40}\text{K}_0$ – начальное количество радиоактивного изотопа калия, λ_k , λ – постоянные K -захвата и полного распада, D – коэффициент диффузии, t – время, a – радиус частиц или полутолщина пластинок минералов.

Большинство авторов оценивали накопления радиогенного аргона по формуле, учитывающей только диффузию или, в крайнем случае, что более правильно, по возмущающему параметру $D/a^2 \lambda$. Если параметр намного меньше единицы, то идет процесс накопления, если возмущающий параметр больше единицы, то образующийся при распаде радиогенный аргон сразу же диффундирует из минерала.

Рассмотрим процесс накопления радиогенного аргона в полевом шпате и биотите согласно уравнению распад-диффузия в зависимости от температуры (глубины залегания породы). Примем для полевого шпата коэффициент диффузии $D_0 = 10^{-7}$ см²/сек, энергию активации $E = 23$ ккал/моль, а для биотита $D_0 = 1,5 \cdot 10^7$ см²/сек, $E = 50$ ккал/моль. Выбор этих величин обсуждался в предыдущих наших работах и в основу его положены результаты работ [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

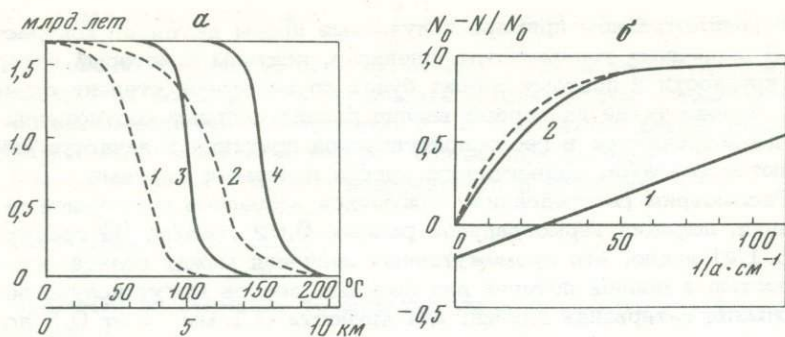


Рис. 1. Зависимость кажущегося возраста слюд и полевых шпатов от температуры (глубины залегания) для геотермической модели (а)
 1 - полевой шпат, $a = 10^{-2}$ см; 2 - полевой шпат, $a = 10^{-1}$ см,
 3 - слюда, $a = 10^{-2}$ см; 4 - слюда, $a = 1$ см. Термоградиент - $2 \cdot 10^{-2}$ град/м;

Зависимость относительного занижения Ar/K отношений в полевых шпатах от обратной величины крупности зерна (б)

1 - геотермическая модель; 2 - модель "теплого удара"

Пользуясь формулами (1) и (2), проследим как идет накопление радиогенного аргона в биотите и полевом шпате в породах возрастом, например, 1,7 млрд. лет в зависимости от температуры (глубины залегания).

На графиках рис. 1, а представлены результаты расчетов. Первое, что следует отметить - это неожиданно низкие температуры, которые требуются, чтобы обеспечить полную сохранность радиогенного аргона. Например, для такого надежного минерала, как биотит, с полутолщиной пластинок в 0,1 мм, характерной для крупнозернистых пород, уже при 90°C вместо 1,7 получается 1,6 млрд. лет. Даже для пегматитов ($a = 1$ см) температура в 150°C не обеспечивает получения истинного возраста. Оценка ошибки, вызванной неопределенностью значений коэффициента диффузии и энергии активации аргона в биотите, показывает, что в самом крайнем случае мы могли получить занижение температуры на величину $50-60^{\circ}\text{C}$.

Графики также показывают, что в полевом шпате радиоактивное равновесие нарушается уже при температуре порядка 30°C (для радиуса частиц 0,1 мм). Для более крупной фракции ($a = 1$ мм) эта температура несколько выше, однако продолжает оставаться в области очень низких температур. Этот результат в общем-то тривиален. Значительно здесь другое. Могут существовать условия, при которых кажущийся возраст по полевому шпату оказывается больше такового, определенного по биотиту. Так, при температуре 120°C кажущийся возраст биотита с полутолщиной пластинок в 0,1 мм будет 70 млн. лет вместо 1,7 млрд., тогда как сосуществующий полевой шпат крупностью 1 мм покажет возраст около 800 млн. лет.

В рассмотренном примере полученные цифры выглядят контрастно. В природных условиях мы, очевидно, получим некоторый интервал крупности и поэтому эффект будет до некоторой степени сглажен. Однако такие на первый взгляд парадоксальные соотношения иногда встречаются в геохронологической практике и зачастую объясняются захватом радиогенного аргона полевыми шпатами.

Рассмотрим распределение кажущихся возрастов с глубиной залегания, положив термоградиент равным 0,02 град/м. Из графиков (рис. 1, а) видно, что промежуточные значения между полной сохранностью и полной потерей для полевых шпатов могут получаться в больших интервалах глубин: для крупности 0,1 мм — от 0,5 до 5 км, а для крупности 1 мм — от 1 до 10 км. В то же время для биотита интервал глубин, в котором встречаются искаженные возрасты, значительно уже: для крупности ~0,1 мм — от 4 до 6 км, и для крупных пакетов ~1 см — от 6,5 до 9,5 км. Это объясняется более крутым наклоном кривых для биотита, который, в свою очередь, зависит от энергии активации. Таким образом вероятность встретить промежуточные, кажущиеся значения возраста для биотита намного меньше, чем для полевых шпатов. Эта закономерность, как известно, имеет широкое распространение в природе. Обычно мы имеем хорошо сходящиеся к разумному значению датировки по слюдам и большой набор зачастую сильно разбросанных датировок по полевым шпатам.

Рассмотренная модель занижения возраста под действием геотермического градиента имеет, очевидно, большое распространение в природе. Однако практическое ее использование для структурных и тектонических построений в настоящее время затруднительно. Главная причина этого — неопределенность в значениях коэффициентов диффузии при низких температурах, особенно для слюды.

Третья модель — занижение абсолютного возраста вследствие потери радиогенного аргона под воздействием сравнительно кратковременного подъема температуры, вызванного общей тектоно-магматической активизацией в масштабах целого региона. В работе [14] показано, что в этом случае потеря возраста, точнее относительное занижение аргон-калиевого отношения, выразится следующим уравнением:

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = -\frac{N_M}{N_0} + k \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \frac{1}{a} \quad (3)$$

Здесь N_0 , N и N_M — аргон-калиевые отношения, соответствующие: первое — неизмененному возрасту породы, второе — измеренному в образце заниженному возрасту и третье — моменту подъема температуры; коэффициент k учитывает геометрию диффузии:

$k = 2$ — плоский случай (слюды), $k = 6$ — сферический случай (полевые шпаты).

Приведенная зависимость, очевидно, представляет собой уравнение прямой в координатах $\left(\frac{N_0 - N}{N_0}; \frac{1}{a}\right)$ с угловым коэффициентом

$k \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$ и начальным отрезком $-\frac{N_M}{N_0}$. Замечательно в этом уравнении то, что оно по начальному отрезку, отсекаемому на отрицательной оси ординат, дает возможность определить момент подъема температуры по аргон-калиевому отношению N_M и тем самым время активизации региона, вызвавшей разброс возрастных значений.

Раскроем смысл углового коэффициента в уравнении (3):

$$b = k \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = a \frac{N_0 - N + N_M}{N_0} \quad (6)$$

Принимая во внимание температурную зависимость коэффициента диффузии

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

после очевидных преобразований получим уравнение с двумя неизвестными T и t .

Если подобный анализ провести и для другого минерала из этих же пород, то получим два уравнения с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} \ln t = \ln \frac{b_1^2 \pi}{k_1^2 D_{01}} + \frac{E_1}{R} \frac{1}{T}, \\ \ln t = \ln \frac{b_2^2 \pi}{k_2^2 D_{02}} + \frac{E_2}{R} \frac{1}{T}. \end{cases} \quad (8)$$

Таким образом, используя имеющиеся экспериментальные данные (формула (6)), мы можем оценить длительность t и температуру T термического воздействия, решив систему уравнений (8).

На рис. 1, б проиллюстрировано действие уравнения для конкретного случая занижения возраста полевых шпатов из пород возрастом 2 млрд. лет под воздействием прогрева интенсивностью 100°C и длительностью в 10 млн. лет в момент времени 600 млн. лет назад. На этом рисунке для сравнения проиллюстрировано также действие геотермической модели (уравнение (1)) с тем же исходным возрастом пород: сплошная кривая описывает потерю в породах, находившихся на глубине, геозотерма которой соответствует 100°C , а пунктирная учитывает то, что 600 млн. лет тому назад эти породы в результате тектонических движений были подняты на поверхность, и диффузионные потери радиогенного аргона в них с этого момента прекратились.

Таким образом, мы моделировали два процесса с аналогичными исходными данными: занижение возраста под воздействием кратковременного "теплового удара" и под геотермическим воздействием. Заметно резкое отличие зависимости занижения аргон-калиевых отношений от обратной величины радиуса частиц. Если для третьей модели — модели "теплового удара" — характерна прямая линия за-

Таблица 1

Возраст слюд из амфиболитов скв. 667 и хр. Оленьего ($N_0 = 0,400$)

Номер образца; глубина взятия, м	Минерал	K, %
В-1533; 142,7	Биотит	6,37
В-1534; 132,5	То же	5,35
В-1537; 125,0	Биотит из дайки долерита	1,40
В-1542; 114,2	Биотит	6,62
В-1547; 98,5		6,10
В-1548; 93,0		6,82
В-1549; 90,5	Биотитовый концентрат	2,95
В-1557; 41,0	Биотит	6,41
В-1560; 11,0	То же	5,77
В-1561; 17,0		6,80
В-1562; 12,5		6,65
В-1614; хр. Олений	Биотит	6,25

висимость, то для второй – геотермической модели – эта зависимость экспоненциальная. Другой отличительный признак – расположение относительно начала координат. Как бы мы ни варьировали исходные данные, уравнение распад-диффузия, описывающее вторую модель, всегда приводит к началу координат, даже если имеется какое-то промежуточное событие, прекращающее его действие (пунктирная кривая).

Отмеченные графические свойства двух моделей настолько контрастны, что их возможно использовать как диагностические признаки при интерпретации экспериментальных данных.

Экспериментальные результаты. Первая модель – занижение возраста под действием контактового прогрева – достаточно хорошо изучена экспериментально на конкретных объектах в работах, цитированных выше. Подтверждена основная характерная черта этой модели – зависимость занижения возраста от расстояния до контакта.

Для экспериментальной проверки второй и третьей моделей нами изучены зависимости относительного занижения калий-аргоновых отношений от обратной величины крупности зерна минералов пяти различных участков докембрийских пород. Два из них расположены на Воронежском кристаллическом массиве и три – на Кольском полуострове.

Результаты по первым двум участкам опубликованы в работе [14] и сводятся к следующему. Получены четыре серии результатов: три – для полевых шпатов и одна – для гиперстена. Все данные можно интерпретировать с помощью третьей модели.

Первый из изученных на Кольском полуострове участков – Пэл-лапах, расположенный в юго-западной части геосинклиальной стру-

$^{40}\text{Ar}, \frac{\text{нмм}^3}{\text{г}}$	Возраст, млн. лет	$N = ^{40}\text{Ar}/K$	$\frac{N_0 - N}{N_0}$	$a \cdot 10^{-3}, \text{ см}$
1,643	2920	0,387	0,032	1,53
1,380	2920	0,387	0,032	1,54
0,190	2030	0,203	0,492	0,48
1,610	2830	0,364	0,090	1,14
1,400	2740	0,344	0,140	0,87
1,430	2620	0,314	0,215	1,02
0,756	2910	0,384	0,215	0,98
1,420	2700	0,332	0,170	1,04
1,100	2485	0,296	0,287	0,84
1,420	2610	0,313	0,216	0,94
1,327	2540	0,299	0,252	0,69
1,600	2920	0,384	0,040	1,77

ктуры, сложенной метаморфическими породами свит полмос-порос. Образцы взяты в основном по скважине 667, прошедшей по амфиболитам следующего состава: амфибола - 45% (роговая обманка 30-35%, остальное - актинолит), андезина № 35-40 - 45-50% и до 10-15% биотита, образовавшегося одновременно с роговой обманкой. Структуры амфиболитов от мелко- до тонкозернистой, придающей этим амфиболитам вид сланцев. Результаты определения абсолютного возраста приведены в табл. 1. Там же приведены результаты измерения полутолщины пластинок биотита в прозрачных шлифах, которые получены как среднее по 100-250 замерам.

Эти результаты в системе координат $\left(\frac{N_0 - N}{N}; \frac{1}{a}\right)$ изображены на графике рис. 2, а. Очевидно, что экспериментальная зависимость относится к третьей модели "теплого удара". Решение методом наименьших квадратов дает уравнение прямой

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = -0,109 + 2,63 \cdot 10^{-4} \frac{1}{a}. \quad (9)$$

Сравнивая полученный результат с формулой (3), видим, что $N_M/N_0 = 0,109$, отсюда при $N_0 = 0,400$ (3 млрд. лет) $N_M = 0,0436$, что соответствует моменту термического воздействия на породу, вызвавшего разброс цифр возраста, в 655 млн. лет.

Начальное значение возраста ("истинный возраст") в 3 млрд. лет принято нами как наибольшее значение, к которому стремятся датировки по слюдам метаморфических пород свит полмос-порос, а также как среднее по пяти определениям возраста слюд пегматитов

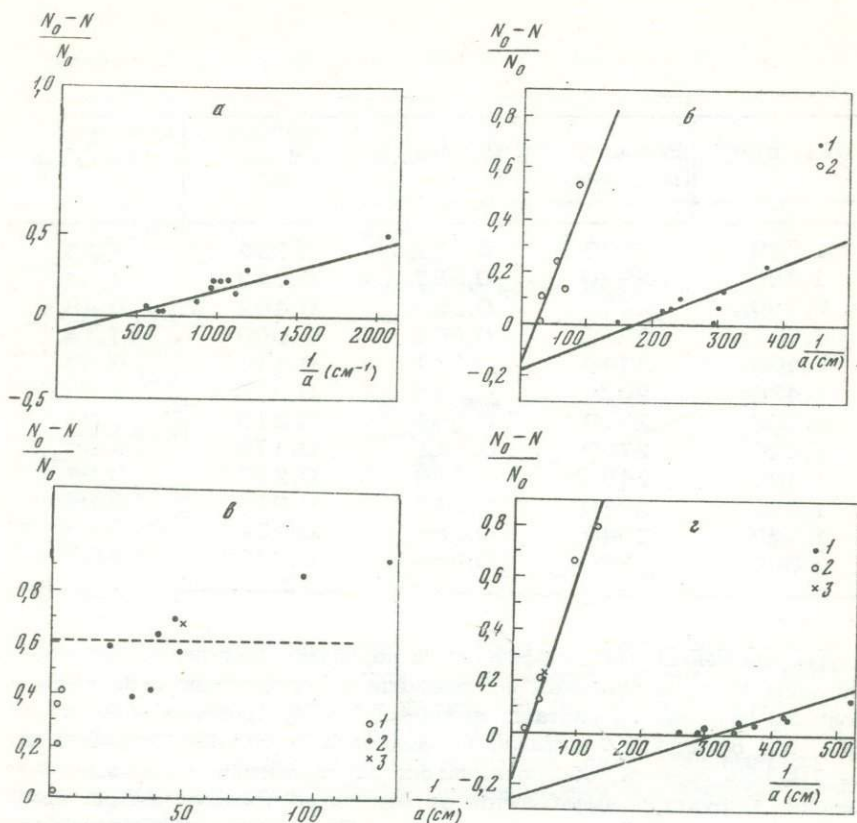


Рис. 2. Зависимость относительного занижения Ag-K отношений от:
 а - обратной величины полутолщины пластинок слюды по скв. 667;
 б - обратной величины крупности зерна во вмещающих породах урагубского пегматитового поля: 1 - слюды, 2 - полевые шпаты;
 в - обратной величины крупности зерен полевых шпатов в породах района Ёны: 1 - плагиоклазы пегматитов, 2 - плагиоклазы вмещающих пород, 3 - микроклин. Предполагаемый исходный возраст 3100 млн. лет, г - обратной величины крупности зерна в породах района Ёны: 1 - слюды, 2 - плагиоклазы, 3 - микроклин

второго этапа пегматитообразования в рассматриваемом районе, составляющее 3030 ± 206 млн. лет.

К результатам по скв. 667 мы добавили один результат по амфиболиту с находящегося неподалеку хр. Оленьего. Этот результат хорошо согласуется со всей совокупностью и идеально ложится на полученную прямую (левая крайняя точка). Из дальнейшего видно, что это не исключительный случай. При существовании больших стационарных тепловых полей могут согласоваться результаты по точкам, лежащим на расстоянии в несколько десятков километров друг от друга.

Второй из подвергнутых геохронологическому изучению участков Кольского полуострова – вмещающие породы урагубского пегматитового поля. Точки опробования располагаются на протяжении 25 км от Большого Ура-Губского озера вдоль урагубской дороги до Киля-Явра в полосе метаморфических пород кольской серии. Породы представлены биотитовыми и двуслюдяными олигоклазовыми гранито-гнейсами с турмалином, гранат-биотитовыми и биотит-силлиманитовыми олигоклаз-андезитовыми гнейсами и сланцами, а также биотитсодержащими амфиболитами и гранат-ставролит-силлиманитовыми гнейсами с биотитом и турмалином.

Результаты определений $K=Ar$ возраста и измерений полутолщины пластинок слюды и радиуса кристаллов полевых шпатов в прозрачных шлифах приведены в табл. 2 и изображены графически на рис. 2, б. Здесь также видно, что экспериментальные результаты достаточно хорошо аппроксимируются математическим аппаратом модели "теплового удара". Методом наименьших квадратов для слюды получено уравнение прямой

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = -0,178 + 9,64 \cdot 10^{-4} \frac{1}{a} \quad (10)$$

и для полевых шпатов

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = -0,166 + 7,03 \cdot 10^{-3} \frac{1}{a}. \quad (11)$$

В качестве исходного, не заниженного возраста взят возраст последней наиболее мощной активизации региона, предположительно снивелировавшей все более древние возрасты гнейсов кольской серии в рассматриваемом регионе. Принимается, что эта активизация равна по времени последнему этапу пегматитообразования 1853 ± 108 млн. лет, определенному по 17 образцам слюды из пегматитов.

Из уравнений (10) и (11) видно, что начальный отрезок для слюды $N_M/N_0 = 0,178$, а для полевых шпатов $N_M/N_0 = 0,166$, что соответствует моментам теплового воздействия на породы в 490 и 460 млн. лет.

В отличие от предыдущего, на урагубском участке мы имеем данные для двух различных минералов – слюды и полевых шпатов. Таким образом, можно воспользоваться системой уравнений (8) для оценки интенсивности и продолжительности теплового воздействия. В данном случае система уравнений будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} \ln t = \frac{(9,64 \cdot 10^{-4})^2}{4,0 \cdot 1,5 \cdot 10^7} + \frac{50\,000}{2} \frac{1}{T}, \\ \ln t = \frac{(7,03 \cdot 10^{-3})^2}{36 \cdot 10^{-7}} + \frac{23\,000}{2} \frac{1}{T}. \end{cases} \quad (12)$$

Таблица 2

К-Аг возраст вмещающих пород урагубского пегматитового поля

Номер образца	Минерал, место взятия	К, %
В-1090	Биотит из амфиболита; в 1 км от юго-западного окончания Большого Ура-Губского озера	6,71
В-1100 ^а	Плагиоклаз из биотитового кристаллического сланца; в 5 км от пос. Ура-Губа	1,18
В-1101	Биотит из биотитового гнейса; урагубская дорога, 15-й км от трассы Мурманск-Печенга	6,54
В-1102	Биотит из двуслюдяного гнейса, там же	7,50
В-1106	Биотит из двуслюдяного гнейса, правый берег р.Ура против горы Оленьей	6,37
В-1111	Мусковит, там же	7,78
	Плагиоклаз, там же	0,91
	Биотит из двуслюдяного гнейса; урагубская дорога, 11-й км от трассы Мурманск-Печенга	6,29
В-1112	Биотит из гранат-ставролит-силлиманит-биотитового гнейса, там же	6,04
В-1138 ^б	Плагиоклаз, там же	0,57
	Биотит из гранат-силлиманит-биотитового гнейса, Килп-Явр	7,02
В-1139	Плагиоклаз, там же	0,21
	Плагиоклаз из гранат-биотитового гнейса, там же	0,79

Здесь время t в сек., температура T в $^{\circ}\text{C}$, газовая постоянная $R = 2 \frac{\text{кал}}{\text{град.моль}}$, диффузионные параметры для слюд и полевых шпатов оговорены в начале статьи.

Решение системы уравнений (12) дает температуру прогрева пород 120°C и длительность 7 млн. лет.

Третья серия определений возраста была проведена по метаморфическим породам Ёнской синклиналиной зоны, составляющей западную половину крупной Ёнско-Лопуховской синклинорной структуры [15]. Эти породы представлены биотитовыми, гранат-биотитовыми, амфибол-биотитовыми, кианит-гранатовыми, двуслюдяными силлима-

$\frac{^{40}\text{Ar}_{\text{нмм}^3}}{\text{г}}$	N	Возраст, млн. лет	$\frac{N_0 - N}{N_0}$	a, мм
0,720	0,157	1727 \pm 45	0,103	0,0324
0,108	0,134	1554 \pm 55	0,234	0,118
0,702	0,156	1730 \pm 45	0,127	0,0415
0,844	0,166	1790 \pm 50	0,083	0,0465
0,773	0,178	1873 \pm 50	0,00	0,0340
0,961	0,181	1893 \pm 50	0,00	0,0676
0,0968	0,156	1720 \pm 60	0,108	0,330
0,707	0,165	1785 \pm 30	0,057	0,0441
0,559	0,136	1570 \pm 40	0,223	0,0267
0,0318	0,082	1082 \pm 32	0,532	0,117
0,784	0,164	1777 \pm 35	0,063	0,0333
0,0216	0,151	1683 \pm 40	0,137	0,152
0,0982	0,182	1900 \pm 45	0,00	0,400

нит- и ставролитсодержащими гнейсами и амфиболитами ёнской, сейтинской и риколатвинских свит беломорской серии [16]. Расстояние между крайними точками опробования до 40 км.

Результаты определения возраста и крупности частиц минералов приведены в табл. 3. При построении графиков зависимости относительного занижения Ar/K отношений от обратной величины крупности возникает затруднение с выбором исходного значения возраста и соответствующего ему начального Ar/K отношения. С одной стороны, все датировки по слюдам не превышают возраста 1900 млн. лет. Датировки по слюдам пегматитов Лейвойвы, Риколатвы и Куру-Ваары по 13 определениям дают 1850 \pm 110 млн. лет. Естествен-

Таблица 3

Результаты определения возраста и крупности минералов из

Номер образца	Минерал, место взятия	K, %	^{40}Ar , $\frac{\text{нмм}^3}{\text{г}}$
B-1316	Биотит из очкового гнейса, Лейвойва	6,58	0,753
B-1317 ^a	Биотит из гранат-кианитового гнейса, там же	6,26	0,703
B-1318	Плагиоклаз, там же	0,61	0,0715
	Биотит из двуслюдяного гнейса, там же	6,23	0,703
B-1321	Плагиоклаз, там же	0,16	0,0462
	Биотит из двуслюдяного гнейса, там же	7,23	0,830
B-1322 ^a	Мусковит, там же	5,79	0,602
	Плагиоклаз, там же	0,51	0,0629
	Биотит из двуслюдяного гнейса с гранатом, силлиманитом и ставролитом, там же	7,10	0,827
	Мусковит, там же	7,42	0,850
B-1323	Плагиоклаз, там же	0,35	0,0604
	Плагиоклаз из гранат-биотитового гнейса, там же	0,19	0,0331
B-1325	Плагиоклаз из амфиболита, Риколатва	0,46	0,0191
B-1326	Плагиоклаз из амфиболита, там же	0,66	0,0155
B-1337	Биотит из гранат-биотитового гнейса, там же	7,05	0,787
B-1339	Плагиоклаз, там же	0,20	0,0207
	Биотит из биотит-гранатового гнейса, там же	7,05	0,824
B-1341	Плагиоклаз из биотитового гнейса, Куру-Ваара	0,36	0,0317
B-1328	Микроклин из пегматита, Риколатва	10,40	0,996
B-1329	Плагиоклаз из пегматита	0,44	0,128
B-1334	Плагиоклаз из пегматита	0,50	0,0950
B-1336 ^a	Плагиоклаз из пегматита	0,37	0,0871
B-1319 ^б	Плагиоклаз из пегматита, Лейвойва	0,32	0,0558

пород района Ёны

N	Возраст, млн. лет	$\frac{N_0 - N}{N_0}$ при $N_0 =$ = 0,175	$\frac{N_0 - N}{N_0}$ при $N_0 =$ = 0,445	a, мм
0,168	1804 \pm 75	0,040	-	0,0286
0,165	1784 \pm 65	0,057	-	0,0236
0,172	1832 \pm 40	0,017	0,613	0,443
0,174	1798 \pm 35	0,003	-	0,0388
0,433	3090 \pm 75	-	-	0,337
0,169	1812 \pm 60	0,034	-	0,0267
0,152	1694 \pm 60	0,131	-	0,0192
0,181	1893 \pm 65	-	0,593	0,205
0,175	1853 \pm 40	0,000	-	0,0348
0,168	1805 \pm 45	0,04	-	0,0292
0,259	2350 \pm 55	-	0,418	0,263
0,255	2328 \pm 65	-	0,427	0,0325
0,0621	877 \pm 26	0,663	0,842	0,105
0,0354	550 \pm 15	0,798	0,920	0,0784
0,164	1776 \pm 75	0,063	-	0,0234
0,152	1691 \pm 40	0,131	0,658	0,247
0,171	1828 \pm 50	0,023	-	0,0338
0,129	1514 \pm 90	0,217	0,710	0,210
0,144	1630 \pm 30	0,228	0,676	0,210
0,435	3100 \pm 75	-	0,00	5,0
0,285	2480 \pm 65	-	0,360	3,5
0,353	2777 \pm 80	-	0,207	3,5
0,262	2360 \pm 50	-	0,411	0,337

но было бы предположить, что возрасты древних пород беломорской серии в результате активации 1850 млн. лет тому назад были снижены до этого уровня, и отсчет времени по слюдам начался с нуля. Однако более древние, до 3100 млн. лет, датировки по плагиоклазам нарушают гармоничную картину по слюдам: более половины из них показывают возраст, выходящий за границу в 1850 млн. лет. Возникает дилемма: или плагиоклазы содержат захваченный радиогенный аргон, или мы имеем дело с реликтовыми возрастными.

Предположим, что максимальный возраст плагиоклазов 3100 млн. лет истинный исходный возраст ($N_0 = 0,445$). Построив график в координатах $\left(\frac{N_0 - N}{N_0}; \frac{1}{a}\right)$ мы убеждаемся, что существует зависимость возраста от крупности кристаллов (рис. 2, в). Однако в отличие от предыдущих случаев кривая стремится к началу координат, что указывает на действие механизма второй, геотермической модели (см. рис. 1, б).

Выше мы показали возможность возникновения ситуации, когда в полевом шпате процесс распад-диффузия может быть сдвинут до некоторой степени (и даже полностью) в сторону накопления аргона, тогда как в мелкозернистых слюдах будет происходить постоянная полная потеря образующихся при распаде атомов до момента "всплывания" блоков пород до более низкотемпературной геоизотермы. Можно предположить, что в данном конкретном случае мы и имеем дело с именно такой ситуацией. Тогда возраст 1850 млн. лет и будет возрастом "всплывания". На графике рис. 2, в пунктиром проведена эта возрастная граница. Точки, оказавшиеся выше границы, имеют возраст меньший, чем 1850 млн. лет, и разброс их значений будет вызван уже другими факторами.

Примем для этих точек в качестве исходного возраста 1850 млн. лет ($N_0 = 0,175$) и вместе с данными по слюдам построим подобный же график (рис. 2, в), который показывает, что для слюд и полевых шпатов получается уже модель "теплого удара". Для слюд методом наименьших квадратов получим уравнение

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = -0,253 + 8,04 \cdot 10^{-4} \frac{1}{a}, \quad (13)$$

а для полевых шпатов

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = -0,200 + 8,10 \cdot 10^{-3} \frac{1}{a}. \quad (14)$$

Эти уравнения дают моменты термического воздействия 660 и 545 млн. лет. Решение системы уравнений (8) с соответствующими (13) и (14) данными позволяет оценить интенсивность этого воздействия в 113°C продолжительностью 16 млн. лет.

В заключение следует оценить достоверность полученных количественных характеристик. Данные по интенсивности и длительно-

сти "тепловых ударов" следует рассматривать как весьма приближенные, так как в их основу положены величины коэффициентов диффузии и энергии активации, которые еще требуют уточнений. И даже при высокой точности этих величин следует помнить, что составляя систему уравнений (8), мы неявно аппроксимируем ход температуры во времени прямоугольным импульсом. А поскольку для реальных процессов этот ход должен быть криволинейным, то для полевых шпатов и слюд эффективная длительность прямолинейной площадки на вершине температурного пика будет разной. Иными словами, для полевых шпатов могут оказаться эффективными приблизительно 15° наивысшего подъема температуры, а для слюд, с их большой энергией активации, лишь только $5-7^{\circ}$. Однако основная наша задача — показать принципиальную возможность и пути получения такого рода оценок.

Что касается точности определения момента "теплого удара", то легко видеть, что сама процедура геометрических или аналитических построений не включает в себя использование никаких параметров, кроме определений Ag/K отношений и размеров частиц, а эти определения могут быть проведены с достаточно высокой точностью.

Использованные в нашей работе обычные определения дают достаточную для иллюстрации методических приемов погрешность в 50–70 млн. лет. Полученный для исследованных районов Кольского полуострова ряд датировок "тепловых ударов" в 655, 460, 490, 545 и 660 млн. лет можно сопоставить с многочисленными датировками проявлений ультраосновного, ультраосновного-щелочного и щелочного магматизма в платформенный этап развития региона. Наиболее древние датировки этих событий даны Кононовой и Шаниным [17] по нефелинам Ковдора (в 650 млн. лет), Кременецким и другими [18] дайки диабазовых порфиритов из юго-западного обрамления Печенгской структуры датируются в 510 млн. лет, Полкановым и Герлингом [19] — мончикиты о-ва Овечий в 518 млн. лет. В последней работе имеется также ряд более "молодых" цифр возраста: слюды из массивов Африканда — 391 и 426 млн. лет, Себьяврского — 383 млн. лет, а самые молодые датировки на Турьем мысе — 393, 340 и 294 млн. лет.

Характерные признаки трех термических моделей, которые по существу не моделируют потери радиогенного продукта, а являются простейшими моделями геологических ситуаций, могущих привести к этим потерям.

Модель "контактный прогрев". Характерная черта — зависимость занижения возраста вмещающих пород от положения геохронологических проб относительно контакта с более молодым интрузивом.

Геотермическая модель устанавливает зависимость возраста от температуры или глубины залегания. Существенным фактором служит крупность зерна исследуемых минералов. Зависимость относительного занижения Ag/K отношений от обратной величины крупности зерна экспоненциальная, и кривая стремится в начало координат.

Модель "теплового удара" учитывает кратковременный подъем температуры в масштабе целого района. График относительного занижения Ag/K отношений от обратной величины крупности зерна представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрицательный отрезок, который определяет момент термического воздействия на породу. При изучении двух и более минералов возможна оценка интенсивности и продолжительности этого воздействия.

В заключение еще раз следует обратить внимание на большое значение, которое может иметь величина крупности зерен минералов при геохронологических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hart S.R. The petrology and isotopic-mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. — *Jour. of Geol.*, 1964, 72, N5.
2. Hanson G.H., Catanzaro E.J., Anderson D.H. U-Pb ages for sphene in a contact metamorphic zone. — *Earth and Plan. Sci. Lett.*, 1971, 12, 231–237.
3. Hanson G.H., Malhorta R. K-Ar ages of mafic dikes and evidence for low-grade metamorphism in north-eastern Minnesota. — *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1971, 82, 1107.
4. Брандт С.Б., Коваленко В.И., Волкова Н.В., Кривенцов П.П. Опыт калий-аргоновой геотермии и оценка термодинамических параметров формирования интрузивных тел. — *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 1967, № 1.
5. Брандт С.Б., Волкова Н.В., Утенков В.А. Оценка способности минералов удерживать радиогенный аргон (стронций) по контактовым взаимоотношениям концентраций. — Ежегодник 1971. Инст. Геохимии Сиб. Отд. АН СССР, Новосибирск, 1972.
6. Морозова И.М., Алферовский А.А., Спрингсон В.Д. Дискордантные значения K-Ar возраста минералов метаморфических пород и их термическая история. — В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1975.
7. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Радиогенный аргон в минералах и горных породах. Махачкала, 1960.
8. Reynolds G.H. Comparative study of argon diffusion in mica and feldspars. — *Geoch. Cosm. Acta*, 1957, 12, N3.
9. Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Потери радиогенного аргона в калий-натриевых полевых шпатах при тепловой активации. — *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 1962, № 12.
10. Vaadsgaard H., Lipson J., Folinsbee R.E. The leakage of radiogenic argon from sanidine. — *Geoch. Cosm. Acta*, 1961, 25, N2.
11. Брандт С.Б., Вороновский С.Н. Дегидратация и диффузия радиогенного аргона в слюдах. — *Изв. АН СССР, Сер. геол.* 1964, № 11.
12. Брандт С.Б., Вороновский С.Н. К вопросу о температурной зависимости энергии активации радиогенных газов в минералах. — *Геохимия*, 1964, № 4.
13. Evernden J.F., Curtis G.H., Kistler R.W., Obradovich J. Argon diffusion in glaukonite, microcline, sanidine, leycite and phlogopite. — *Amer. Jour. Sci.*, 1960, 258, 583–604.
14. Вороновский С.Н., Овчинников Л.Н., Сокова Н.А., Малайрова Г.В., Овчинникова Л.В. О реликтовых возрастах основных интрузивов.

- зий Смородинского участка Воронежского кристаллического массива. — В кн.: Определение абсолютного возраста рудных месторождений и молодых магматических пород. М.: Наука, 1976, 209–215.
15. Шуркин К.А. Главные черты геологического строения и развития восточной части Балтийского щита. — В кн.: Геология и глубинное строение вост. части Балтийского щита. Л.: Наука, 1968.
16. Давиденко И.В. Условия формирования слюдоносных пегматитов. — В кн.: Материалы по геологии и металлогении Кольского п-ва, вып. 3. Апатиты, 1972.
17. Кононова В.А., Шанин Л.Л. О радиогенном аргоне в нефелине в связи с вопросом о его пригодности для датирования щелочных комплексов. — В сб.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1975.
18. Кременецкий А.А., Вороновский С.Н., Овчинников Л.Н. Калий-аргоновый возраст метаморфических пород ю-з обрамления Печенегской структуры. — ДАН СССР, 1974, 216, № 2.
19. Полканов А.А., Герлинг Э.К. Применение калий-аргонового и рубидий-стронциевого методов для определения возраста пород докембрия Балтийского щита. — Тр. ЛАГЕД, 1960, вып. 9.

Х. И. Амирханов, Л. К. Анохина, С. С. Сардаров

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СОХРАННОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МИНЕРАЛОВ

Удаление материнских элементов и продуктов радиоактивного распада происходит не только при сильном метаморфизме, вызывающем перекристаллизацию, но и в результате невидимых или трудноулавливаемых преобразований, которые протекают в кристаллической решетке минералов под воздействием прогресса, деформаций и сжатий [1].

Чувствительность метода ЯГР (Мессбауэровской) спектроскопии дает возможность фиксировать эти незначительные изменения в структуре минерала, которые находятся за пределами чувствительности других методов.

Для исследования был взят глауконит, который претерпел изменения, отвечающие низкотемпературной фации метаморфизма. Мессбауэровские спектры железа снимались на спектрометре типа ЯГРС-4 с многоканальным анализатором АИ-256, в качестве источника применялся ^{57}Co на подложке из платины. В глауконитах железо занимает октаэдрические позиции, в которых кислородное окружение частично замещено OH -группами. По способу замещения различаются два типа октаэдров: "а" — два иона гидроксила расположены на противоположных вершинах октаэдра и "б" — ионы гидроксила расположены на смежных вершинах [2].

Структурные изменения и процесс дегидратации, сопровождающийся миграцией радиогенного аргона и выщелачиванием калия [3], хорошо прослеживаются по мессбауэровским спектрам железа прогретых минералов. У всех исследованных глауконитов значения мессбауэровских параметров (ΔE , δE , Γ) не изменяются до 300°C , в интервале $300^\circ - 500^\circ\text{C}$ ширина линии Γ и величина квадрупольного расщепления ΔE резко возрастают (табл.).

Возрастание ΔE свидетельствует, по нашему мнению, об увеличении искажений кислородных октаэдров. Уширение линии (Γ) указывает на появление неоднородного окружения железа в решетке глауконита. Уменьшение ΔE , Γ при 700°C обусловлено упорядочением структуры, которое происходит после потери кристаллической решетки воды, образовавшейся из групп OH . Квадрупольное расщепление и ширина линии — чуткие индикаторы временных и тепловых процессов.

При изучении влияния давления на процесс дегидратации в глауконитах наблюдали сдвиг начала дегидратации (второго эндотермического пика) в область низких температур. Образец глауконита в

Таблица

Температурная зависимость ΔE глауконитов

T, °C	ΔE , мм/сек		T, °C	ΔE , мм/сек	
	Исходный образец	Образец после сжатия (P=2000 атм)		Исходный образец	Образец после сжатия (P=2000 атм)
20	0,480	0,262	400	0,985	0,620
100	0,480	0,262	500	1,118	0,960
200	0,480	0,460	600	1,240	1,200
300	0,495	0,575	700	1,180	1,750
350	0,630	0,600			

свободной пресс-форме находился под давлением до 2000 атмосфер. Термографический анализ показал наличие смещения эндотермического пика с 350 до 200°C. Все нарушения структуры, выход радиогенного аргона, перемещение калия должны наблюдаться уже при 200°C.

Были сняты мессбауэровские спектры образцов, находившихся под давлением и прогретых при 100–700°C. Величина квадрупольного расщепления при температурах до 200°C уменьшилась вдвое, увеличилась ширина линии, соответствующей двухвалентному железу. Начало дегидратации и увеличение параметров ΔE и Γ наблюдались при температуре 200°C, т.е. на 150°C раньше, чем — для образцов, не подвергавшихся сжатию (см. табл.)

Изучение мессбауэровских параметров ΔE и Γ железа, отражающих влияние температуры и давления на решетку кристалла, может применяться при подборе минералов для геохронологических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салоп Л.И. Геологическая интерпретация данных аргонового метода определения абсолютного возраста горных пород. — Геология и геофизика, 1963, № 1.
2. Малышева Т.В. Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии. М.: Наука, 1975.
3. Казаков Г.А. Исследование пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста осадочных пород. М.: Наука, 1963.

Х. И. Амирханов, Л. К. Анохина, С. С. Сардаров
**О ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ ПОТЕРИ К
 ПО ДАННЫМ СПЕКТРОВ ЯГР**

Геохронологическая практика столкнулась с проблемой расходящихся цифр возрастов, зависящих от сохранности в минералах материнских и дочерних изотопов. Вопросу сохранности радиогенного аргона посвящено много работ [1, 2]. Поведение калия в решетке минерала изучено недостаточно [3]. Начаты работы по изучению с помощью мессбауэровской спектроскопии взаимосвязи процессов выщелачивания калия с состоянием ионов железа [4].

В последнее время появился ряд работ по определению возраста минералов, в которых степень их измененности оценивается по параметрам мессбауэровских спектров [5, 6, 7]. Мессбауэровские спектры железа в минералах фиксируют неэквивалентные положения, отклонения симметрии этих положений от кубической, катион-ани-

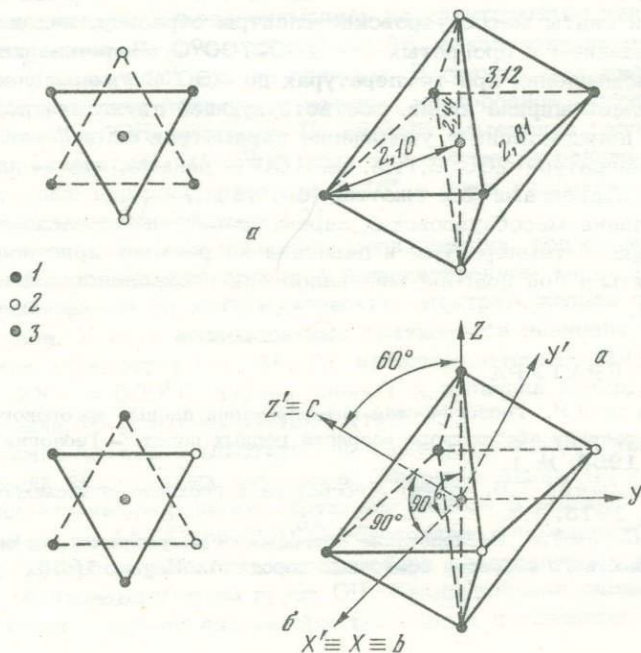


Рис. 1. Положение железа в двух октаэдрических позициях (а, б):
 1 - O, 2 - OH, 3 - Fe

Рис. 2. Мессбауэровские спектры железа в биотитах, прогретых при температурах 100–700°

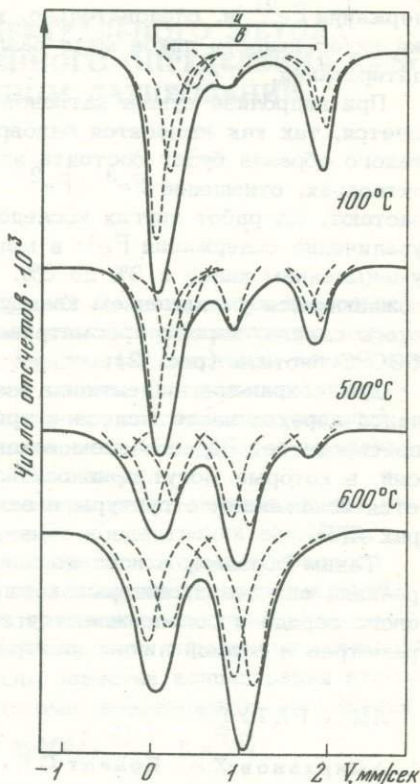
онные расстояния. Установлено, что процессы метаморфизма (пертитизация, выветривание, гидратация) сопровождаются потерей калия, расширением межслоевого пространства, потерей октаэдрических катионов и окислением железа [4].

Интересным объектом исследования являются такие породообразующие минералы, как биотиты. В биотитах магний и железо находятся, в основном, в двухвалентном состоянии, возможны примеси трехвалентного железа. Ионы железа оккупируют октаэдрические позиции. В структуре имеется два положения железа, которые зависят от характера расположения ОН-групп в цис- или транс-позициях. На два цис-октаэдра приходится один транс-октаэдр (рис. 1) [4,8]).

Средние расстояния анион-катион в цис- и транс-позициях почти одинаковы, но наблюдается различие в отклонениях симметрии октаэдров от кубической. Из рис. 2 следует, что отклонения больше для цис-октаэдров. В спектрах ЯГР для ионов Fe^{2+} в биотитах присутствуют два квадрупольных дублета, соответствующих двум неэквивалентным позициям, и один дублет – для иона Fe^{3+} .

При исследовании серии образцов замечено изменение отношения $Fe_{цис}^{2+} : Fe_{транс}^{2+}$, обусловленное степенью измененности образца. Так как Fe^{2+} в цис-позициях обладает большей энергией стабилизации, а в транс-позициях – меньшей, то при процессе выветривания происходит вынос Fe^{2+} из транс-позиций, следовательно отношение $Fe_{цис}^{2+} : Fe_{транс}^{2+}$ будет расти. Замечено, что в таких минералах увеличивается содержание Mg, который заселяет опустевшие транс-позиции, а количество калия уменьшается. По нашему мнению, окисление железа сопровождается уменьшением содержания Fe^{2+} в минерале, реакция типа $3R^{2+} \rightarrow 2R^{3+}$ сопровождается выщелачиванием калия.

При расшифровке мессбауэровских спектров следует обращать внимание на интенсивность пика железа в транс-позиции (рис. 2). Уменьшение интенсивности этого пика связано с уменьшением со-



держания Fe^{2+} и, следовательно, возможной потерей калия. Если же интенсивности пиков мало различаются, то минерал пригоден для датирования.

При гидролизе сумма катионов в октаэдрической позиции уменьшается, так как выносятся одновременно Mg^{2+} и Fe^{2+} . Спектр ЯГР такого образца будет состоять из одного дублета иона Fe^{2+} в октаэдрах, отношение $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ и выщелачивание калия резко возрастают. Из работ других исследователей [4] и наших следует, что увеличение содержания Fe^{3+} в минерале с 5 до 9% сопровождается уменьшением калия с 8% до 3%. Процесс окисления железа, сопровождающийся уменьшением квадрупольного расщепления и химического сдвига, хорошо просматривается на спектрах прогретого до $600^{\circ}C$ биотита (рис. 2).

Для сохранения валентного и зарядового электростатического баланса переход части железа в трехвалентное состояние может компенсироваться образованием вакансий и наоборот. Появление вакансий, в которые могут привноситься калий или железо, сопровождается искажением структуры и заметной асимметрией пиков в спектрах ЯГР.

Таким образом, в исследованных биотитах происходит два типа реакций окисления, которые компенсируются уменьшением межслоевого заряда и сопровождаются изменениями мессбауэровских параметров и формой линии спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Радиогенный аргон в минералах и горных породах. Махачкала, 1960.
2. Сардаров С.С. Сохранность радиогенного аргона в микроклинах. - Геохимия, 1957, № 3.
3. Батырмурзаев А.С., Омарова М.Р., Расулов А.С. К методике определения форм нахождения калия в минералах, используемых в К-Аг геохронологии. М.: Наука, 1975.
4. Калининченко А.М., Литовченко А.С., Матяш И.В., Польшин Э.В., Иванецкий В.П. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. Киев: изд-во Наукова думка, 1973.
5. Амирханов Х.И., Анохина Л.К. Исследование квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров ^{57}Fe в разновозрастных минералах. - ДАН СССР, 1974, 218, № 4.
6. Амирханов Х.И., Анохина Л.К. Вековые вариации ядерных уровней ^{57}Fe в минералах. - ДАН СССР, 1975, 225, № 3.
7. Малышева Т.В. Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии. - М.: Наука, 1975.
8. Поллак Х., де-Костер М., Амелинкс С. Эффект Мессбауэра в биотите. - В кн.: Физика минералов. М.: Мир, 1964.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Rb-Sr ОТНОШЕНИЯ ПРИ ИЗОХРОННОМ ДАТИРОВАНИИ

Определение одного из параметров Rb-Sr изохронных диаграмм — $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ — рентгено-спектральным методом представляется перспективным, поскольку позволяет существенно сократить время, затрачиваемое на получение возрастных данных. Для успешной конкуренции с методом изотопного разбавления рентгено-спектральный метод должен обладать сравнимой точностью. Разработке методики такого анализа и посвящена настоящая статья.

В практике обычного рентгено-спектрального анализа, когда конечным результатом является получение концентрации элемента, предусматривается ряд процедур, с помощью которых в процессе измерения учитывается вещественный состав анализируемых проб, фон, создаваемый рассеиванием рентгеновского излучения, наложение спектральных линий и т.д. Количественное определение элемента $[\text{Rb}]_{\text{обр}}$ может быть сделано, если известна концентрация этого элемента в стандарте $[\text{Rb}]_{\text{СТ}}$ и массовые коэффициенты поглощения для этого элемента в стандарте и пробе ($\mu_{\text{обр}}^{\text{Rb}}$ и $\mu_{\text{СТ}}^{\text{Rb}}$):

$$[\text{Rb}]_{\text{обр}} = [\text{Rb}]_{\text{СТ}} \frac{I_{\text{Rb}_{\text{обр}}} \mu_{\text{обр}}^{\text{Rb}}}{I_{\text{Rb}_{\text{СТ}}} \mu_{\text{СТ}}^{\text{Rb}}}$$

(I_{Rb} — регистрируемая интенсивность линии $K_{\alpha}\text{Rb}$ за вычетом фона).

Очевидно, что

$$\left[\frac{\text{Rb}}{\text{Sr}} \right]_{\text{обр}} = \frac{[\text{Rb}]_{\text{СТ}} I_{\text{Rb}_{\text{обр}}} \mu_{\text{обр}}^{\text{Rb}} I_{\text{Sr}_{\text{СТ}}} \mu_{\text{СТ}}^{\text{Sr}}}{[\text{Sr}]_{\text{СТ}} I_{\text{Rb}_{\text{СТ}}} \mu_{\text{СТ}}^{\text{Rb}} I_{\text{Sr}_{\text{обр}}} \mu_{\text{обр}}^{\text{Sr}}}$$

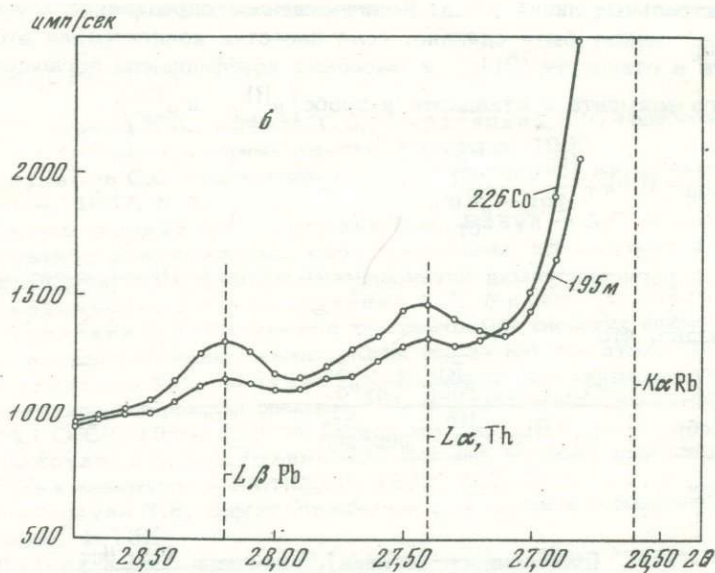
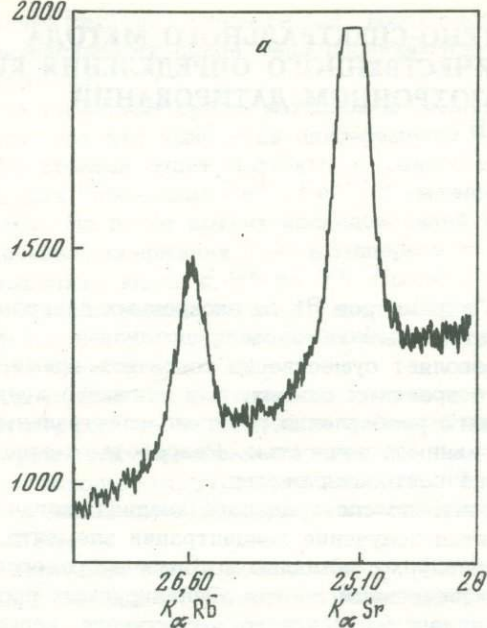
Поскольку

$$\frac{\mu_{\text{Sr}}^{\text{Rb}}}{\mu_{\text{Sr}}^{\text{Sr}}} = \text{Const} \quad (\text{для данного образца}), \quad \text{величина} \quad \frac{\mu_{\text{обр}}^{\text{Rb}} \mu_{\text{СТ}}^{\text{Sr}}}{\mu_{\text{СТ}}^{\text{Rb}} \mu_{\text{обр}}^{\text{Sr}}} = 1$$

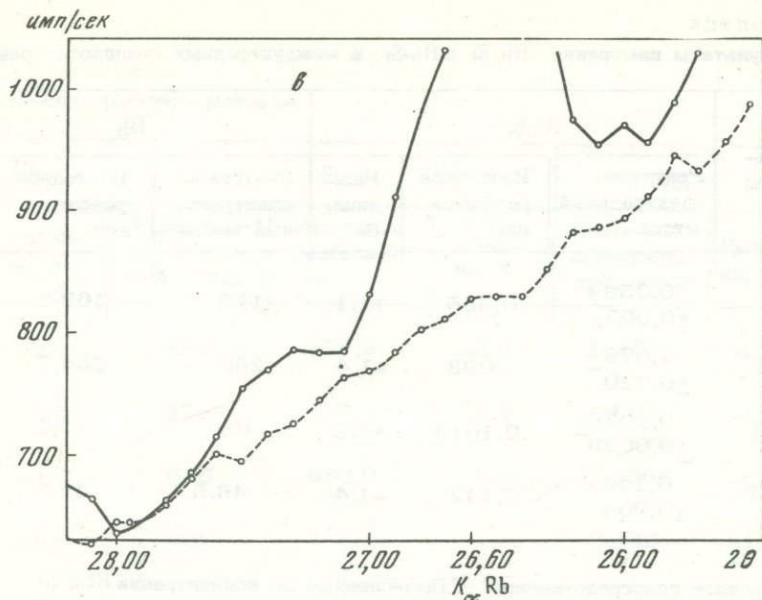
и, следовательно,

$$\left[\frac{\text{Rb}}{\text{Sr}} \right]_{\text{обр}} = \frac{[\text{Rb}/\text{Sr}]_{\text{СТ}}}{[I_{\text{Rb}}/I_{\text{Sr}}]_{\text{СТ}}} \left(\frac{I_{\text{Rb}}}{I_{\text{Sr}}} \right)_{\text{обр}}$$

имп/сек
2000



Часть спектра, включающая K_{α} линии Rb и Sr (a); спектр около линии $K_{\alpha} Rb$ при повышенном содержании в пробе Pb и Th (б); спектры пробы и смеси H_3BO_3 и Fe_2O_3 с близкими массовыми коэффициентами поглощения (μ) около $K_{\alpha} Rb$ (в)



Таким образом, определение Rb/Sr отношения не зависит от вещественного состава пробы и используемого стандарта. Это существенно упрощает ход анализа и улучшает точность измерения, поскольку учет вещественного состава анализируемой пробы и стандарта – сложная аналитическая задача, а вклад ошибки оценки вещественного состава в общую ошибку измерения является наибольшим.

Если химический состав анализируемых проб известен, то вычисление μ может быть сделано с большой точностью [1], и в этом случае ошибки определения Rb/Sr отношения, вычисленного из концентраций Rb и Sr и непосредственно измеренного будут сопоставимы. Таким образом, основным источником ошибок при определении Rb/Sr отношения будет оценка той доли измеренного излучения, которая не зависит от концентрации элемента, а определяется рассеиванием флюоресцентного излучения веществом самой пробы. В связи с этим приемы введения поправок на фон будут рассмотрены более подробно.

В большинстве применяемых в настоящее время методик поправка на фон определяется измерением интенсивности излучения рядом с аналитической линией. На рисунке приведен участок спектра, включающий K_{α} линии Rb и Sr. Фон может быть измерен либо по обе стороны от аналитической линии (и в этом случае результаты измерения усредняются) либо с одной стороны – в этом случае должен быть эмпирическим путем определен соответствующий коэффициент для вычисления фона под пиком. Метод измерения фона рядом с аналитической линией имеет ряд существенных недостатков.

Таблица

Результаты измерения Rb, Sr и Rb-Sr в международных стандартах рент

Стандарты	Rb/Sr*			Rb	
	Рентгено-спектральный метод	Изотопное разбавление	Разница, %	Рентгено-спектральный метод	Изотопное разбавление
G-2	0,359+ ±0,007	0,355	+1,1	168	169,2
GSP-1	1,079+ ±0,020	1,093	-1,4	250	254,7
AGV-1	0,1036+ ±0,0039	0,1014	+2,2	65	67,1
BCR-1	0,140± ±0,004	0,142	-1,4	46,5	47,3

*Измеренное непосредственно. **Вычисленные по концентрации Rb и Sr

Если анализируемая проба содержит повышенные количества Th и Pb, а это характерно для многих гранитов – пород, широко используемых в Rb-Sr геохронологии, в рассматриваемой части спектра появляются дополнительные пики (линии L_{β}^{Pb} и L_{α}^{Th}), что затрудняет определение фона рассмотренным способом (рис. а, б). Когда содержания Th и Pb невелики, интенсивность может быть измерена между пиками Th и Pb, но возрастание концентрации этих элементов вносит заметную ошибку в определяемую величину.

Пэнкхерст [2] предложил метод оценки фона путем измерения интенсивности рентгеновского излучения пробы SiO_2 на тех же угловых позициях, что и в случае анализа проб (на линиях K_{α}^{Rb} и Sr и по обе стороны от каждой линии). Вычисленные на основании этих измерений коэффициенты, характеризующие отношение интенсивностей фонового излучения на линии и рядом с ней, можно использовать для расчета фонового излучения.

Существуют и другие способы оценки фоновой коррекции, в частности, способ, основанный на зависимости величины фонового излучения от интенсивности некогерентного рассеяния.

Сравнение различных методов оценки фона позволило выбрать для дальнейшей разработки метод, основанный на использовании "нейтральных" веществ (не содержащих анализируемых элементов), массовый коэффициент поглощения (μ) которых близок к μ исследуемых проб. "Нейтральные" вещества были приготовлены искусственно из смеси H_3BO_3 и Fe_2O_3 , взятых в различных соотношениях. Большой набор таких смесей позволяет для любой анализируемой

Rb		Sr			Rb/Sr**	
Разница, %	Рентгено-спектральный метод	Изотопное разбавление	Разница, %	Рентгено-спектральный метод	Разница, %	
-0,6	470	476,3	-1,3	0,357	+0,7	
-1,8	232	233,1	-0,5	1,076	-1,6	
-3,7	646	662,0	-2,4	0,1006	-0,8	
-1,6	332	332,1	0	0,140	-1,4	

пробы подобрать близкое ей по величине μ "нейтральное" вещество. На рис. 6 показаны спектры пробы и искусственной смеси близкого состава. Счевидно, что интенсивность излучения от "нейтрального" вещества на линиях K_{α} Rb и Sr может быть принята за фоновую коррекцию для анализируемой пробы. Этот метод учета фона требует больших затрат времени по сравнению с рассмотренными ранее, но он наиболее точный.

Дополнительные трудности возникают в случае анализа проб, в которых содержание одного из элементов (Rb или Sr) значительно превосходит содержание другого. Норриш и Чепелл [3] установили, что в случае преобладания в анализируемой пробе Rb фон под пиком Sr должен быть уменьшен на величину, равную 0,94% пика Rb. Пэнкхерст [2] предлагает увеличивать меньший пик на 0,5% большего пика. Аналогичный результат получен и в настоящей работе. Однако в случае, когда содержание одного из элементов низкое (<15 г/т), введение одной лишь этой поправки недостаточно, требуется и иной способ оценки фона.

Выбор той или иной методики измерения фона должен определяться прежде всего содержанием в анализируемой пробе Rb и Sr, так как чем выше концентрация этих элементов, тем меньшие требования предъявляются к точности измерения фона. При содержании обоих элементов больше 150 г/т для оценки фона наиболее подходит метод, основанный на зависимости между фоном и величиной некогерентного рассеяния. Для меньших концентраций (от 150 до 50 г/т), если в анализируемых пробах содержание Th и Pb меньше 15 г/т, хорошие результаты дает метод измерения фона рядом с

аналитической линией. Во всех остальных случаях методика с использованьем "нейтральных" веществ наиболее предпочтительна.

В таблице приведены результаты 10-кратного измерения международных стандартов, полученные по рассмотренной методике. Измерения проводились на рентгено-спектральной установке VRA-2, снабженной рентгеновской трубкой с Mo анодом. Работа велась при анодном токе 50 mA и напряжении 55 кВ. Установка укомплектована кристаллом LiF (200). Напряжение на сцинтилляционном счетчике составляло 980 В. Ширина окна - 20 В, начальный порог дискриминации - 40 В. Время измерения на каждой угловой позиции - 40 с.

Полученные данные показывают, что разница результатов рентгено-спектрального анализа и метода изотопного разбавления [4] в среднем составляет 1,5% при непосредственном измерении отношения и 1,1% при вычислении концентраций Rb и Sr (при известном химическом составе стандартов). Воспроизводимость результатов непосредственного измерения Rb/Sr отношения характеризуется коэффициентом вариации около 2,5%. При этом для стандартов, содержащих Rb и Sr примерно в равных количествах (C-2 и GSP-1), воспроизводимость лучше (1,9%), а в стандартах, где Sr значительно преобладает над Rb (AGV-1 и BCR-1) - хуже (3,3%). Сходимость результатов, полученных рентгено-спектральным методом и методом изотопного разбавления, равна, а в ряде случаев лучше сходимости масс-спектрометрических определений, выполненных в различных лабораториях.

Точность измерения Rb-Sr отношений методом изотопного разбавления при геохронологических исследованиях варьирует довольно значительно (0,7% - [5]; 1,1% - [6]; 2,0% - [7] и др). Пенкхерст [2] считает возможным использовать для возрастного датирования результаты рентгено-спектрального метода, полученные с точностью 2-4%.

Из сказанного выше очевидно, что приведенные результаты определения Rb/Sr отношений рентгено-спектральным методом (табл.) позволяют использовать их при датировании пород. Точность (воспроизводимость) результатов может быть повышена увеличением времени измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fairbairn H.W., Hurley P.M. Evaluation of X-ray fluorescence and mass spectrometric analyses of Rb and Sr in some silicate standards. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1971, 35, N 2, pp. 149 - 156.
2. Pankhurst R.J. Strontium isotope studies related to petrogenesis in the caledonian basic igneous province of N.E. Scotland. - *Journal of petrology*, 1969, 10, p. 1, N 1, pp. 115 - 149.
3. Norrish K., Chappell B.W. X-ray fluorescence spectrography. - In: *Physical methods in determinative mineralogy*, 1967, Chapter V, pp. 161 - 214.

4. Pankhurst R.J., O'Nions R.K. Determination of Rb/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of some standard rocks and evaluation of X-ray fluorescence spectrometry in Rb-Sr geochemistry. - *Chemical Geology*, 1973, 12, N 2, pp. 127 - 136.
5. Кутявин Э.П., Горохов И.М. Методика определения рубидия с помощью трехленточного ионного источника. - Настоящий сборник, стр.
6. Brooks C., Leggo M.D. The local Chronology and regional implications of Rb-Sr investigation of granitic rocks from the Corryong district, Southeastern Australia. - *J. Geol. Soc. Australia*, 1972, 19, p. 1, N 1, pp. 1 - 19.
7. Halpern M. Regional geochronology of Chile South of 50 degrees latitude. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1973, 84, N 7, pp. 2407 - 2422.

Э. П. Кутявин, И. М. Горохов

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ Rb С ПОМОЩЬЮ ТРЕХЛЕНТОЧНОГО ИОННОГО ИСТОЧНИКА

В отличие от Sr при определении Rb масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления к измеренным изотопным отношениям не может быть применена процедура "нормализации", поэтому воспроизводимость определения рубидия почти полностью зависит от величины дискриминационных эффектов в масс-спектрометре. При работе с одноленточным ионным источником основными условиями получения воспроизводимых результатов измерения изотопного состава рубидия являются следующие [1].

- 1) воспроизводимая геометрия ленты-испарителя в ходе опыта и от опыта к опыту,
- 2) точная локализация препарата на ленте ионного источника,
- 3) примерно одинаковое количество рубидия на ленте,
- 4) одинаковая температура ленты.

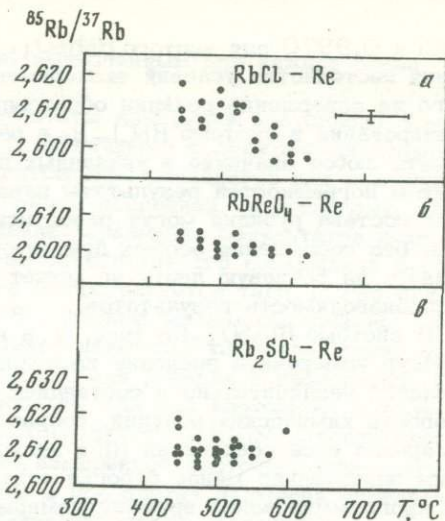
При измерении изотопного состава чистой соли обычного Rb (Rb_2SO_4 на вольфрамовой ленте) соблюдение этих условий дало возможность получить воспроизводимость измерений отношения $^{85}Rb/^{87}Rb$ около 0,1%.

Однако при количественном определении Rb, выделенного из геологических образцов, соблюдение трех последних условий становится трудно выполнимым. Основная причина этого — значительная и переменная от образца к образцу загрязненность препарата Rb посторонними элементами. Как правило, независимо от способа приготовления препарата Rb для масс-спектрометрического анализа, он загрязнен значительным количеством Na, K, Mg, Al и Ca, общее содержание которых во много раз превосходит содержание Rb в образце. Эти примеси, по-видимому, уменьшают ratio выхода поверхности материала испарителя, что уменьшает чувствительность метода. Последнее, в свою очередь, приводит к необходимости нанесения на ленту значительного количества препарата, особенно в случае малого содержания Rb в исследуемом материале. При этих условиях локализация препарата на центральной части ленты становится затруднительной, а переменная его толщина на ленте нарушает условия постоянства температуры ленты-испарителя от опыта к опыту. Все это значительно уменьшает воспроизводимость результатов при определении Rb.

Из литературы известно, что воспроизводимость измерения изотопного состава Rb с помощью трехленточных ионных источников выше, чем с помощью одноленточных. Именно этим способом Шилдс

Зависимость измеренного изотопного отношения $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ от температуры ренийевого испарителя

Система $\text{RbCl}-\text{Re}$: *a* - при постепенном увеличении температуры, начиная с 450°C ; *b* - после предварительной выдержки образца при температуре 400°C в течение 30 мин; *в* - система $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Re}$



и соавторы [2] доказали постоянство изотопного состава Rb в земных породах, независимо от их происхождения, возраста и места взятия, а Катанзаро с коллегами [3] определили абсолютный изотопный состав земного Rb.

В настоящей работе исследованы условия, при которых получают наиболее воспроизводимые результаты определения Rb в геологических образцах масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления с помощью трехленточного ионного источника.

Фракционирование изотопов рубидия. На рисунке показаны результаты измерений изотопного состава обычного Rb в системах $\text{RbCl}-\text{Re}$ и $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Re}$ при постепенном увеличении температуры испарителя от ~ 400 до $\sim 600^\circ\text{C}$.

Под системой подразумевается материал испарителя с нанесенным на него исследуемым веществом. Как видно из рис. *a*, измеренное изотопное отношение $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ в системе $\text{RbCl}-\text{Re}$ по мере увеличения температуры испарителя постепенно уменьшается от среднего значения 2,610 в интервале температур $400-500^\circ\text{C}$ до $\sim 2,600$ в интервале температур $500-600^\circ\text{C}$. Исследования, проведенные с твердофазным ионным источником при ионизации электронным ударом, показали [4], что в рассматриваемой системе происходят сложные химические превращения, которые приводят к постепенному переходу RbCl в перренат рубидия RbReO_4 . Этот переход в условиях эксперимента завершился примерно через 30 мин, после чего измеренное изотопное отношение не претерпевало значительных изменений и составляло в среднем 2,600 (рис. *b*).

Таким образом, постепенный переход хлорида рубидия в перренат сопровождается дискриминационным эффектом, вызываемым фракционированным испарением молекулярных разновидностей изотопов Rb различного молекулярного веса. Коэффициенты фракционирования пропорциональны $\sqrt{M_1/M_2}$ и составляют 0,9918 для чистого

RbCl и 0,9970 для чистого RbReO_4 . В связи с трудностью соблюдения постоянства условий эксперимента и учета времени, требуемого на завершение реакции образования RbReO_4 , коэффициент фракционирования в системе $\text{RbCl}-\text{Re}$ в различных опытах может принимать любое значение в указанных пределах. В этом случае с учетом погрешностей результаты параллельных измерений изотопного состава рубидия могут разойтись вплоть до 1%. Таким образом, без соблюдения особых предосторожностей при нанесении хлорида Rb на рениевую ленту не может быть обеспечена необходимая воспроизводимость результатов.

В системе $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Re}$ (рис. 6) в исследованном интервале температур измеренное значение изотопного отношения $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ колеблется незначительно и составляет в среднем 2,610. Вероятно, скорость химических реакций, сопровождающихся изменением молекулярного веса соединений Rb в данной системе низка. В связи с этим значительно менее строгие ограничения могут накладываться на программирование времени измерения, температуру испарителя и количество нанесенного на последний препарата. Поэтому система $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Re}$ по всем параметрам более подходяща для получения воспроизводимых результатов определения Rb в геологических образцах, чем система $\text{RbCl}-\text{Re}$.

Методика измерения изотопного состава рубидия в геологических образцах. Определение Rb в геологических образцах проводилось на модернизированном [5] масс-спектрометре МИ-1305, снабженном ионным источником с трехленточными сменными пластинами, в которых рениевые ленты-испарители соединены последовательно, и, следовательно, обе нагреваются. В качестве выходного регистрирующего прибора использовался электронный цифровой печатающий вольтметр ЭЦПВ-3.

После нанесения препарата Rb на одну из боковых лент платы, последняя помещалась в ионный источник, который устанавливался в камеру анализатора. После прогрева камеры в течение 30 мин. и получения высокого вакуума ($1-3 \cdot 10^{-7}$ торр) температура рениевого ионизатора доводилась до 1400°C , а температура испарителя поднималась до появления ионного тока Rb. Измерения начинались по достижении величины ионного тока Rb^+ около $2 \cdot 10^{-12}$ А и выполнялись в виде четырех серий, по 16-20 разверток масс-спектра каждая при ступенчатом повышении температуры испарителя каждый раз на $10-15^\circ\text{C}$. При этом приблизительно постоянное ионного тока Rb^+ достигалось соответствующим ступенчатым снижением температуры ленты-ионизатора путем уменьшения тока накала этой ленты. Было показано, что такая методика позволяет добиться улучшения воспроизводимости результатов анализа.

При измерении содержания Rb в геологических образцах, чтобы исключить введение поправок на взаимное наложение пиков, изотопное разбавление производилось таким образом, что отношение $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ было близким к единице. Общее среднее значение изотопного отношения и его стандартное отклонение вычислялись по средним

значениям изотопных отношений, вычисленным для каждой серии измерений.

В табл. 1 представлены результаты измерений изотопного отношения $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ для образцов с различными содержаниями рубидия. Использовались два метода приготовления препаратов для анализа — перхлоратный и ионообменный, причем последний, по-видимому, обеспечивает большую чистоту выделения. Сравнение результатов показывает, что изотопный состав Rb не зависит от его содержания в образцах. Чувствительность метода иллюстрируется табл. 1, где приведены данные для образца Н-38 с весьма малым содержанием Rb.

Из табл. 1 видно, что существует некоторое различие между результатами измерений изотопного состава рубидия в препаратах, приготовленных различными методами. Так как изотопное отношение $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$, измеренное в чистом препарате Rb_2SO_4 , составляет 2,610, можно предположить, что измеренное изотопное отношение $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ зависит от содержания в препаратах примесей посторонних элементов, уменьшаясь по мере увеличения содержания этих примесей. Этот вывод согласуется с данными, полученными сотрудниками геохронологической лаборатории Массачусеттского Технологического Института, США, а также с результатами работы Кириллова и других [7], в которой показано уменьшение изотопного отношения $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ по мере увеличения в препаратах содержания Mn и Fe. Практическая важность этого наблюдения очевидна. Возможно, что при вычислении концентрации индикаторного Rb, где мы имеем дело с чистыми солями, нужно использовать значение отношения $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$, полученное для чистой соли, а при вычислении содержания Rb в образцах — значение, характерное для используемого метода приготовления препаратов. Это предположение, однако, требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Оценка воспроизводимости результатов производится на основании большого количества параллельных определений Rb в геологических образцах по формуле [8]:

$$v_x^2 = \frac{10^4}{m} \sum_{i=1}^m \frac{s^2(x_i)}{\bar{x}_i^2}.$$

Здесь v_x — коэффициент вариации, m — количество параллельных анализов,

$$s^2(x_i) = (x_{i1} - x_{i2})^2 / 2$$

и

$$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2}) / 2,$$

где x_{i1} и x_{i2} — результаты параллельных анализов.

В табл. 2 сведены результаты вычисления v_x для случаев определения Rb с помощью одноленточного и трехленточного ионных источников, а также вычислены коэффициенты вариации для отношения

Таблица 1

Измерение изотопного состава обычного рубидия, выделенного из геологических образцов различными способами

Образец	Rb/общ, 10 ⁻⁶ г/г	Измеренное изотопное отношение ⁸⁵ Rb/ ⁸⁷ Rb			
		Перхлоратный метод		Ионообменный метод	
		Результаты для разных навесок	Среднее	Результаты для разных навесок	Среднее
Диабаз, Н-38	1	2,6005	2,5972	-	-
		2,5922			
		2,5980			
Гранит, 6-Бм	30	2,5957	2,5963	2,6004	2,6052
		2,5960		2,6041	
		2,5973		2,6072	
Гранит, 12-Бм	145	2,5971	2,5953	2,5994	2,6053
		2,5944		2,6081	
		2,5943		2,6083	
Микроклин Мо-71	450	-	-	2,6070	2,6016
				2,6016	
				2,5952	
	Среднее	2,5962 ± 0,0024 (1σ)		2,6035 ± 0,0046 (1σ)	

Таблица 2

Коэффициенты вариации при определении содержания ⁸⁷Rb и отношения ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr с помощью одноленточного и трехленточного ионных источников

Тип ионного источника	Количество параллельных анализов (пар)	Коэффициент вариации, %	
		⁸⁷ Rb	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr
Одноленточный	21	1,02	1,18
Трехленточный	62	0,47	0,70

⁸⁷Rb/⁸⁶Sr. Из табл. 2 видно, что воспроизводимость определения Rb с помощью трехленточного ионного источника значительно лучше, чем с помощью одноленточного источника. За счет улучшения воспроизводимости определения Rb существенно улучшилась и воспроизводимость определения ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr отношения, что имеет немаловажное значение при определении параметров Rb-Sr изохрон полиномиальным методом наименьших квадратов [8], учитывающим погрешности измерений по обеим координатным осям.

Сменные платы с последовательным соединением лент-испарителей позволяют применять их дважды - сначала для анализа Sr, а

затем Rb. При этом используется значительная разница в температурах начала эмиссии ионов Rb ($\sim 400^\circ\text{C}$) и Sr ($\sim 700^\circ\text{C}$). Во время измерения изотопного состава Sr происходит ожиг второй ленты-испарителя, на которую затем наносится препарат Rb, выделенный из той же навески образца [9]. Эта процедура, помимо экономии дефицитных ренийевых лент, в значительной степени сокращает время подготовки ионных источников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов С.П. Методика прецизионного масс-спектрометрического изотопного анализа рубидия и стронция. – Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета. Л. 1973.
2. Shields W.R., Garner E.L., Hedge C.E., Goldich S.S. Survey of $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ ratios in minerals. – J. Geophys. Res., 1963, 68, N 8, 2331 – 2334.
3. Catanzaro E.J., Murphy T.J., Garner E.L., Shields W.R. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of terrestrial rubidium. – U.S. Natl. Bur. Standards J. Res., 1969, 73A, 511 – 516.
4. Кутявин Э.П., Горохов И.М. Химические превращения в ионном источнике масс-спектрометра при определении изотопного состава стронция и рубидия. – В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л.: Наука, 1976.
5. Самсонов С.П., Горохов И.М., Кутявин Э.П. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для прецизионного изотопного анализа рубидия и стронция. – В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л.: Наука.
6. M.I.T. Staff. Interlaboratory comparisons of Rb and Sr isotopic dilution analysis. – M.T.I. 17th Ann. Progr. Rep. for 1969. U.S. Atomic Energy Comm. Contract AT(30-1) – 1381, pp. 95 – 97.
7. Кириллов А.С., Прокофьев Л.М., Каплунов Л.Д., Титомирова К.И. Об изотопном составе калия. – Вестник ЛГУ, 1974, № 12, 64–74.
8. Шуклюков Ю.А., Горохов И.М., Левченков О.А. Графические методы изотопной геологии. М.: Недра, 1974.
9. Варшавская Э.С., Горохов И.М., Крылов И.Н., Кутявин Э.П., Самсонов С.П. Методика определения рубидия и стронция для геохронологических исследований. – В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1975.

УЧЕТ ДИСКРИМИНАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ
ПРИ ИЗОТОПНОМ АНАЛИЗЕ ИНДИКАТОРНОГО Sr

Результаты изотопного анализа индикаторного стронция, как и любого другого масс-спектрометрического анализа в твердой фазе, отягощены ошибками, причиной которых является дискриминация масс. Дискриминация масс обязана своим происхождением, главным образом, изотопным эффектам, возникающим при диффузии и испарении атомов в ионном источнике, и изменяется от опыта к опыту, а также в течение одного опыта, вызывая колебания измеряемого изотопного отношения порядка 1% и более. Неопределенность изотопного состава индикатора приводит к систематическим погрешностям в рядовых анализах.

Авторы настоящей работы разработали и испытали на практике простой и нетрудоемкий метод, позволяющий не только оценить изотопный состав индикаторного стронция, но и одновременно определить концентрацию его в растворе.

Двойное изотопное разбавление стронция. Предлагаемый метод использует аппарат метода двойного изотопного разбавления, поэтому представляется полезным кратко изложить основы последнего [1-3]. Обозначим изотопные отношения в природном стронции:

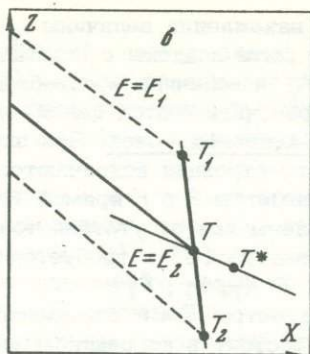
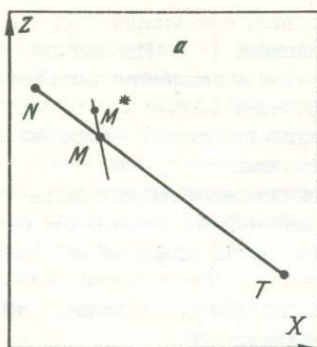
$$(^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_N = X_N, (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_N = Y_N, (^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_N = Z_N.$$

Аналогично обозначим изотопные отношения в индикаторном стронции (X_T, Y_T, Z_T) и в смеси природного стронция с индикаторным (X_M, Y_M, Z_M) . Уравнение изотопного разбавления имеет вид ([4]):

$$Q_L \equiv \frac{n l_N}{t l_T} = \frac{X_T - X_M}{X_M - X_N} = \frac{Y_T - Y_M}{Y_M - Y_N} = \frac{Z_T - Z_M}{Z_M - Z_N}, \quad (1)$$

где n и t — соответственно количества молей природного и индикаторного стронция в смеси, l_N и l_T — атомные доли изотопа ^{86}Sr в природном и индикаторном стронции.

На диаграмме составов (рис. а) смесей природного стронция с данным индикатором в координатах $X Z$ точки, соответствующие изотопным составам всех возможных смесей природного стронция с индикаторным, лежат на отрезке NT , называемом прямой истинных составов. Координаты конечных точек $N(X_N Z_N)$ и $T(X_T Z_T)$ этой прямой есть не что иное, как изотопные составы природного и ин-



Двухмерная диаграмма составов смесей природного Sr с индикаторным

a: $N-T$ – прямая истинных составов; M^*-M – прямая фракционирования смеси, M^* – точка, соответствующая измеренному изотопному составу смеси; *b*: – фрагмент диаграммы составов смесей природного стронция с индикаторным

T^* – точка, соответствующая измеренному изотопному составу индикатора, T^*-T – прямая фракционирования индикатора; пунктиром показаны "условные" прямые истинных составов

дикаторного стронция. Уравнение прямой истинных составов имеет вид

$$Z = EX + F, \quad (2)$$

где

$$E = \frac{Z_T - Z_N}{X_T - X_N}, \quad F = \frac{X_T Z_N - X_N Z_T}{X_T - X_N}. \quad (3)$$

При использовании в анализах одного и того же индикатора параметры E и F прямой истинных составов являются неизменными, так как изотопные отношения $X_N = 0,057$ и $Z_N = 8,375$ в природном стронции считаются постоянными. Полагая величину дискриминации масс пропорциональной разности массовых чисел изотопов, составляющих отношение, получим уравнение

$$\frac{X - X_M^*}{2X_M^*} = \frac{Y - Y_M^*}{-Y_M^*} = \frac{Z - Z_M^*}{-2Z_M^*} = \epsilon_M \quad (4)$$

еще одной прямой (M^*M на рис. *a*), называемой прямой фракционирования смеси. Здесь ϵ_M – коэффициент дискриминации масс в данном анализе, а звездочками помечены измеренные изотопные отношения. Решение уравнений (2) и (4) относительно ϵ_M имеет вид

$$\epsilon_M = \frac{Z_M^* - F - EX_M^*}{2(Z_M^* + EX_M^*)}. \quad (5)$$

После нахождения величины ϵ_M изотопные отношения X_M , Y_M и Z_M могут быть найдены с помощью уравнений (4). Изотопное отношение Y_N и величина n , необходимые для вычисления возраста образца, рассчитываются далее по уравнениям (1).

Метод конечных точек. При определении изотопного состава индикаторного стронция встречаются два случая:

1) параметры E и F прямой истинных составов могут быть точно определены при отсутствии точных сведений об изотопном составе индикатора [5] и требуется определить координаты ее конечной точки $T(X_T, Y_T, Z_T)$;

2) параметры E и F определены быть не могут, и задача, таким образом, состоит в корректном выборе на прямой

$$\frac{X - X_T^*}{2X_T^*} = \frac{Y - Y_T^*}{-Y_T^*} = \frac{Z - Z_T^*}{-2Z_T^*}, \quad (6)$$

называемой прямой фракционирования индикатора, точки $T(X_T, Y_T, Z_T)$, соответствующей истинному изотопному составу индикаторного стронция.

Рассмотрим первый случай, когда параметры E и F уже известны. Из уравнений (1) следует:

$$Q_L(X_M - X_N) = X_T - X_M. \quad (7)$$

Введем обозначения

$$R = 1/(X_M - X_N), \quad (8)$$

$$b = 1/(X_T - X_N), \quad (9)$$

$$D = d_N/d_T, \quad (10)$$

$$a = (S_N l_N) S_T l_T / b. \quad (11)$$

Из уравнения (7) получим

$$R = aD + b. \quad (12)$$

Здесь: d_N и d_T — навески растворов обычного и индикаторного стронция, а S_N и S_T — моляльные концентрации обычного и индикаторного стронция в растворах соответственно.

В координатах R – D уравнение (12) описывает прямую. Для нахождения коэффициентов этого уравнения (а следовательно, и изотопного отношения X_T) достаточно измерить изотопные составы нескольких различных смесей раствора обычного стронция с раствором индикаторного стронция. Поскольку параметры E и F формулы (5) известны, измеренные в смесях значения X_M^* могут быть скорректированы на дискриминацию масс. Исправленные значения X_M^* следует затем преобразовать в значения R и вместе с соответствующими значениями D обработать простым методом наименьших квадратов, полагая, что ошибки по оси D отсутствуют. Получаемые значения коэффициентов a и b позволяют вычислить, во-первых, изо-

точное отношение X_T и по уравнению (2) — отношение Z_T , а во-вторых, с помощью уравнения (11) — концентрацию раствора индикаторного стронция. Истинное изотопное отношение Y_T может быть вычислено по результатам изотопного анализа индикаторного стронция с помощью уравнений (6).

Во втором случае, когда параметры E и F прямой истинных составов определены быть не могут, необходимо еще одно уравнение относительно X_T и Z_T , кроме уравнения (6), — прямой фракционирования индикаторного стронция, определяемого результатами изотопных анализов индикатора. Найти такое уравнение можно, отыскав конечные точки произвольно выбранных "условных" прямых истинных составов описанным уже методом. Для этого результаты изотопных анализов такой же, как и в первом случае, серии смесей подвергаются математической обработке, аналогичной описанной для первого случая. Различие здесь только в том, что измеренные в смесях изотопные отношения X_M^* "исправляются" в соответствии со значениями E_1 и E_2 параметра E выбранных "условных" прямых истинных составов (рис. 6). Соответствующие значения параметра вычисляются подстановкой координат точки $N(X_N, Z_N)$ в уравнение (2).

Результатами математической обработки данных анализов смесей будут координаты конечных точек $T_1[(X_T)_1, (Z_T)_1]$ и $T_2[(X_T)_2, (Z_T)_2]$ выбранных "условных" прямых истинных составов. Прямая, проходящая через эти точки, является (при имеющихся результатах анализов смесей) геометрическим местом конечных точек всех возможных прямых истинных составов. Решив уравнение этой прямой совместно с уравнением (6), получим координаты точки, соответствующей искомому изотопному составу индикаторного стронция.

Предлагаемый метод не требует точных сведений о концентрациях используемых растворов, нужны лишь приблизительные сведения о них для приготовления смесей с заданными характеристиками. Последнее обстоятельство делает возможным разбавление раствора обычного стронция с целью получения более точных значений величины b , поскольку при вычислении методом наименьших квадратов стандартное отклонение вычисляемой величины b тем меньше, чем больше диапазон изменения переменной D . С другой стороны, использование для приготовления смесей опорного раствора соли обычного стронция (концентрация которого точно известна) позволяет по результатам анализов смесей вычислить с помощью формулы (11) концентрацию раствора индикаторного стронция.

Применение метода конечных точек. Определение изотопного состава индикаторного стронция состояло из нескольких этапов.

1. Сначала была проведена серия изотопных анализов индикаторного стронция (табл. 1).

Определяемое этими данными уравнение (6) прямой фракционирования индикатора в координатах XZ имеет вид

$$Z = -0,442268 X + 6,2060. \quad (13)$$

Таблица 1

Результаты изотопных анализов индикаторного стронция

Измеренные изотопные отношения		
X_T^*	Y_T^*	Z_T^*
7,0198	0,41458	3,1024
7,0137	0,41520	3,1043
7,0155	0,41441	3,1005
7,0211	0,41503	3,1013
<u>7,0104</u>	<u>0,41514</u>	<u>3,1063</u>
7,0161	0,41487	3,1030
$s = 0,0044$	$s = 0,00035$	$s = 0,0015$
$v = 0,06\%$	$v = 0,08\%$	$v = 0,05\%$

Таблица 2

Характеристики смесей, использованных для определения изотопного состава индикаторного стронция

D	Измеренные изотопные отношения	
	X_M^*	Z_M^*
0,445771	0,50850	7,9796
0,083270	1,9165	6,9998
0,442553	0,51079	7,9901
0,121750	1,4685	7,2557
0,081542	1,9700	6,8951

2. С помощью анализа смеси опорного раствора соли обычного стронция с раствором индикаторного стронция была оценена концентрация последнего.

3. Затем были приготовлены смеси индикаторного стронция с обычным так, чтобы изотопное отношение $X_M = {}^{84}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ находилось в пределах $0,5 < X_M < 2,0$, и измерен их изотопный состав (табл. 2). Такие пределы изменения X_M выбраны для того, чтобы смеси, во-первых, по изотопному составу были удобны для масс-спектрометрического анализа, и, во-вторых, обеспечивали бы минимальные погрешности при обработке результатов их анализов методом двойного изотопного разбавления.

4. Измеренные изотопные отношения X_M^* были "исправлены" с помощью уравнения (5) в соответствии со следующими значениями параметров E и F :

$$E_1 = -0,756,$$

$$F_1 = 8,418092,$$

$$E_2 = -0,760,$$

$$F_2 = 8,418320,$$

и по формуле (8) преобразованы в значения R .

5. Два полученных ряда значений R вместе с соответствующими им значениями D были обработаны методом наименьших квадратов, причем получены следующие результаты:

$$a_1 = 4,684592,$$

$$b_1 = 0,1443837,$$

$$(X_T)_1 = 6,982990,$$

$$(Z_T)_1 = 3,138952,$$

$$a_2 = 4,684840,$$

$$b_2 = 0,1436647,$$

$$(X_T)_2 = 7,018488,$$

$$(Z_T)_2 = 3,084270.$$

Уравнение прямой, проходящей через точки T_1 и T_2 , имеет вид $Z = -1,5404248X + 13,895723$. (14)

6. Совместное решение уравнений (13) и (14) позволило получить искомые значения изотопных отношений X_T и Z_T в индикаторном стронции

$$X_T = 7,0024 \quad Z_T = 3,1091.$$

Вычисленное в соответствии с уравнением (6) изотопное отношение Y_T в индикаторе равно

$$Y_T = 0,41527.$$

Значения действительных параметров E и F , рассчитанные с помощью уравнений (3), равны

$$E = -0,758185$$

$$F = 8,418217.$$

7. Для определения концентрации раствора индикаторного стронция измеренные в смесях изотопные отношения были исправлены соответственно действительным значениям E и F , преобразованы в значения R и заново обработаны методом наименьших квадратов. Полученные в результате значения:

$$a = 4,684608, \quad b = 0,1439971$$

позволили вычислить весовую концентрацию P_{IT} изотопа ^{84}Sr в растворе индикатора по формуле

$$P_{IT} = \frac{84 \cdot X_T \cdot P_{LN} \cdot b}{86 \cdot a} = 1,1880 \text{ (мкг } ^{84}\text{Sr/г р-ра).}$$

Здесь P_{LN} — весовая концентрация изотопа ^{86}Sr в опорном растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boelrijk N.I.A.M. A general formula for "double" isotope dilution analysis. — Chem. Geol., 1968, 3, N4, p. 223 — 225.
2. Krogh T.E. Strontium isotopic variation and whole rock isochron studies in the Grenville Province of Ontario. — MIT Ann. Progr. Rept., 1964, N 12, p. 73 — 124.
3. Dodson M.H. Simplified equations for double-spiked isotopic analysis. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1970, 34, N 11, p. 1241 — 1244.
4. Webster R.K. Mass spectrometric isotope dilution analysis. — In: Methods in geochemistry. N.Y., 1960, p. 202 — 246.
5. Hofmann A. Fractionation corrections for mixed-isotope spikes of strontium, potassium, lead. — Earth Planet. Sci. Letters, 1971, 10, N 4, p. 397 — 403.

ПОМЕХИ ОТ ИЗОБАРНЫХ МАСС
ПРИ ИЗОТОПНОМ АНАЛИЗЕ

Один из больших и трудно устранимых недостатков при прецизионном изотопном анализе — это наложение на ионные токи изотопов исследуемых элементов посторонних изобарных токов, особенно в том случае, когда вклад фонда сравнительно невелик и принадлежит ионам не элемента, а молекулярным или осколочным ионам, диагностирование которых представляет значительные трудности.

Оказалось, что масс-спектр Sr не всегда свободен от мешающих изобарных масс. При анализе Sr в виде азотнокислого соединения и вольфрамовом ионизаторе ($T_{\text{исп.}} \sim 1300^\circ\text{C}$, $T_{\text{иониз.}} \sim 1500^\circ$, что соответствует при используемых нами лентах $I_{\text{исп.}} 1,8-2,0 \text{ A}$, $I_{\text{иониз.}} 2,8-3,0 \text{ A}$) иногда наблюдалось завышение ионного тока на массе 84 за счет наложения изобарного тока. Изменение отношений ионного тока на массе 84 к другим пикам в ходе анализа выглядело, как показано на рис. 1; источник помех "выгорал" медленно и в выбранных условиях очень мешал анализу Sr. Пробы различного химического состава обнаруживали различное заражение мешающей примесью, причем ионный ток помехи появлялся даже без нагрева испарителя, лишь при нагреве ионизатора до $1600-1700^\circ\text{C}$ ($I_{\text{иониз.}} = 4,0 \text{ A}$), достигал максимальной величины при $T_{\text{исп.}} \sim 500-600^\circ\text{C}$ и сохранялся практически постоянным в широком диапазоне температур испарителя, вплоть до появления ионного тока стронция. При анализе биотит-плагиоклазовых кристаллических сланцев Эстонии мы смогли выделить ионный ток помехи (рис. 2) и обнаружить существование ионов с m/e 82 и 85 (при отсутствии Rb). Постоянство соотношений ионных токов на массах 82, 84, 85 при самых различных значениях $I_{\text{исп.}}$ и $I_{\text{иониз.}}$ позволило считать, что токи на этих массах обусловлены изотопами одного элемента. Расчет изотопного состава элемента, образующего неизвестные ионы (таблица), позволила нам идентифицировать мешающий элемент как железо, табличный изотопный состав которого также приведен в табл. Вскоре было найдено существование четкой взаимосвязи между проявлением фонового тока на массе 84 и обнаружением в пробах следов Fe (реакцией с роданидом аммония, порог чувствительности которой составляют сотые доли микрограмма).

Зависимость ионного тока данного соединения Fe от тока накала и, следовательно, температуры ионизатора показана на рис. 3. Отчетливо видна близость максимумов ионизации Sr и Fe. Эффективность ионизации соединения Fe в условиях анализа Sr высока

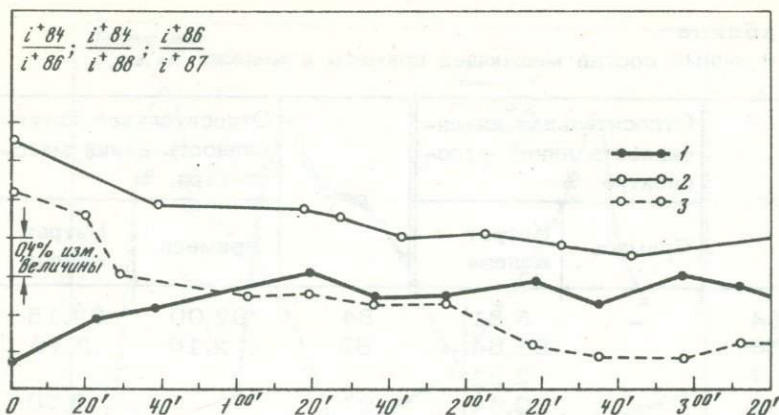


Рис. 1. Изменение отношения ионных токов в ходе анализа в присутствии фоновых ионных токов с m/e 84/87. Проба 2118; морионовый гранит, Кыджимит, Забайкалье.

Режим измерений: $I_{\text{исп}} = 2,2 \text{ А}$, $I_{\text{ион}} = 4,0 \text{ А}$.

1 - i^{+86}/i^{+87} ; 2 - i^{+84}/i^{+88} ; 3 - i^{+84}/i^{+86} (точки означают среднее из 10 измерений)

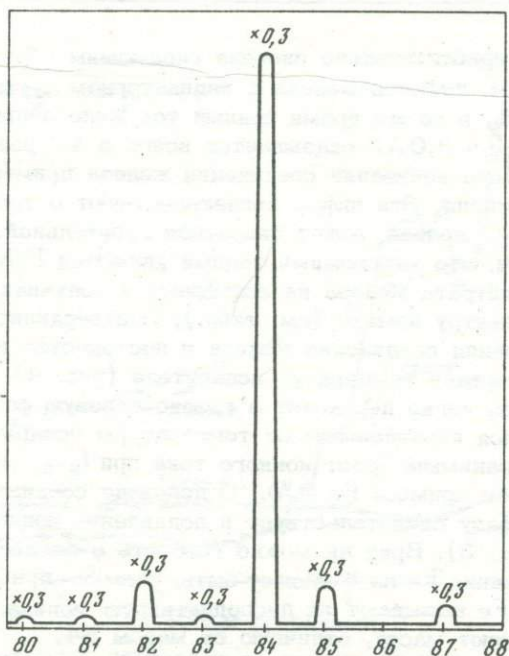


Рис. 2. Масс-спектр фона пр. 176-4 (биотит-плаггиоклазовый кристаллический сланец, Эстония)

$I_{\text{исп}} = 0,0 \text{ А}$, $I_{\text{ион}} = 2,8 \text{ А}$

Таблица

Изотопный состав мешающей примеси и железа*

m/e	Относительная интенсивность линий масс-спектра, %		m/e	Относительная интенсивность линий масс-спектра, %	
	Примесь	Нитрат железа		Примесь	Нитрат железа
54	-	5,81	84	92,00	92,15
56		91,64	85	2,16	2,15
57		2,21			
58		0,34	97		6,20
			99		90,80
82	5,84	5,70	100		3,00

* Расчет изотопного состава примеси сделан в предположении, что ионные токи на массах 85, 84, 82 обусловлены изотопами одного элемента. При расчете учитывалось наложение изобарных пиков на массу 85 за счет ионного тока Rb. ** Масс-спектр Fe, табличные значения.

и может быть приблизительно оценена следующим образом: по паспортным данным, примесь железа в индикаторном стронции не превышает 0,005%, в то же время ионный ток железа при анализе $Sr_{инд.}$ ($I_{иониз.} = 3,0 A$) оказывается всего в 10 раз меньше $i^{+84}Sr$, т.е. степень ионизации соединения железа примерно в 20 раз выше, чем стронция. Эти цифры свидетельствуют о том, какая небольшая примесь железа может оказаться губительной.

Предположив, что мешающими ионами являются FeN_2^{+} мы изучили ионизацию нитрата железа на вольфраме и получили спектр масс, аналогичный спектру помехи (см. табл.). Подтвердились низкая температура испарения соединения железа и постоянство ионного тока в широком интервале температур испарителя (рис. 4). Соединение Fe по-видимому, легко переходит в газовой-паровую фазу, и ионный ток его оказался независимым от температуры испарителя, а потому трудно устранимым (рост ионного тока при $I_{исп.}$ выше 3,5 A, вероятно, обязан примеси Fe и W). О переходе соединения Fe в газовой-паровую фазу свидетельствует и подавление ионного тока Fe ионами Sr (рис. 5). Вряд ли можно говорить о подавлении хемосорбции соединения Fe на W. Может быть, ионы Sr при соударениях с молекулами Fe вызывают их диссоциативную ионизацию, и образующиеся ионы имеют массу, отличную от массы 84.

Можно представить, что на нагретой поверхности W в вакууме происходит восстановление нитрата Fe до металла и восстановление окислов азота до низших окислов и даже частично до аммиака (по аналогии с серой, окислы которой в условиях анализа твердой

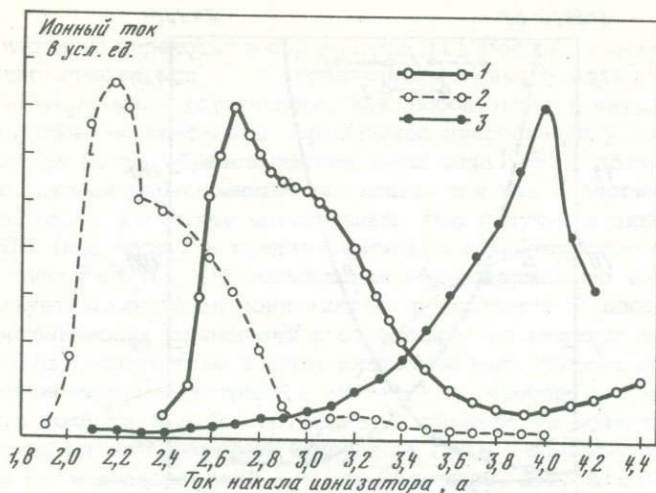


Рис. 3. Зависимость ионного тока стронция и фонового ионного тока с m/e 84 и 87 от тока накала ионизатора

1 - ионный ток стронция (m/e 88, $I_{\text{исп.}} = 2,0$ А); 2 - фоновый ионный ток, m/e 84 ($I_{\text{исп.}} = 0,0$ А); 3 - фоновый ионный ток, m/e 87 ($I_{\text{исп.}} = 1,1$ А)

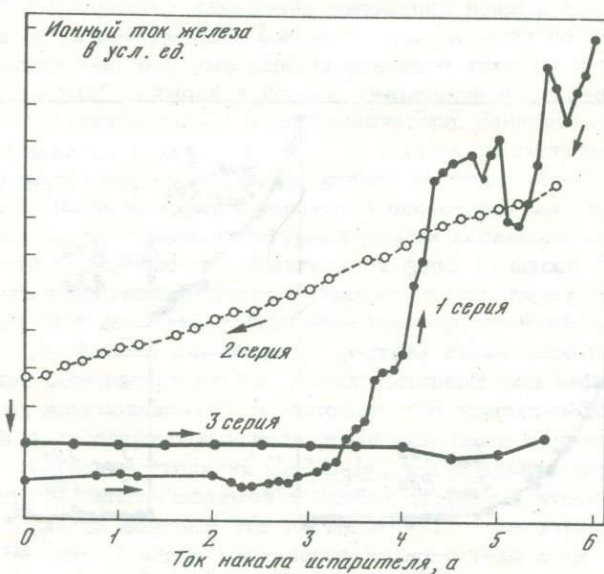


Рис. 4. Зависимость ионного тока железа от тока накала испарителя, $I_{\text{ион}} = 3,2$ А

Проба предварительно прогрета при 2,2а/3,4а. Между 2 и 3 сериями измерений интервал 30 мин

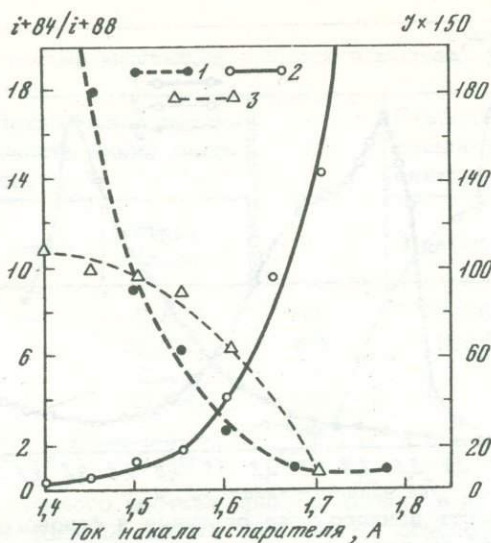


Рис. 5. Влияние ионного тока стронция на ионный ток железа (пр. 2127, гранит, Забайкалье)

$I_{\text{ион}} = 3,5 \text{ А}$. 1 - $i + 84/i + 86$; 2 - ионный ток стронция, $m/e 86$; 3 - фоновый ионный ток железа, $m/e 84$

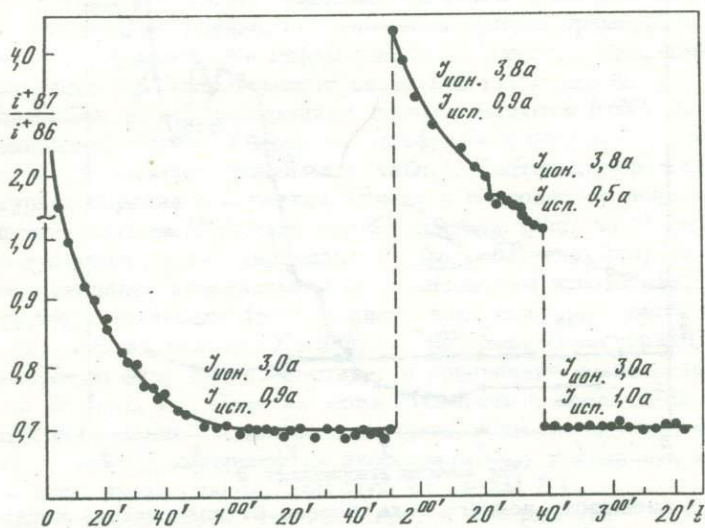


Рис. 6. Изменение отношения ионных токов ($m/e 87$ и 86) в присутствии фонового ионного тока ($m/e 87$)

фазы частично переходят в сероводород [1]. Водород аммиака может частично замещаться Fe с образованием амида железа $Fe(NH_2)_3$ или $Fe(NH_2)_2$ мало устойчивого, как любой амид, к нагреванию и легко летучего. Благодаря термической диссоциации у поверхности ионизатора могут образовываться ионы вида FeN_2^+ , причем возможно, что это не единственный вид ионов, так как аналогичный спектр, правда, раз в 10 менее интенсивный, был получен в диапазоне масс 97–100 (см. табл.) и предположительно объяснен существованием ионов вида FeN_3H^+ . Об образовании азотсодержащего иона свидетельствует интенсивная ионизация на поверхности W азотсодержащих органических соединений с отделением от молекул атомов водорода [2], отсутствие в этом диапазоне масс ионных токов других соединений Fe (хлорида и ацетата), и, наоборот, появление слабого тока Fe в рабочем диапазоне температур испарителя, при нанесении на вольфрамовый испаритель HNO_3 , по-видимому, за счет следов Fe в вольфрамовой фольге. Возможно, это связано с каталитической ролью окиси W (адсорбция атомов кислорода на вольфраме достигает максимальной величины при 1500 K [3]. Этой же температуре соответствует максимум ионизации соединения железа). Использование ионизаторов из рения резко уменьшает (по крайней мере в 10–20 раз) степень ионизации железа.

Фоновый ионный ток на массе 87 был обнаружен при первичной эмиссии обыкновенного Sr, отвечающей температуре испарителя 600–700°C. Характер изменения отношения ионных токов на массах 87 и 86 в присутствии фонового тока показан на рис. 6. Отчетливо видно быстрое уменьшение фонового тока со временем за счет "выгорания" примеси и резкое увеличение интенсивности фонового тока с ростом температуры ионизатора. Зависимость фонового тока от температуры ионизатора, полученная в отсутствие тока Sr, имеет вид, приведенный на рис. 3. Ионизация на поверхности W и на поверхности Re происходит с примерно одинаковой интенсивностью.

Переход на высокотемпературный режим испарения стронция позволил почти полностью освободиться от фона на массе 87 из-за интенсивного испарения примеси, однако, в некоторых пробах в начале измерений все-таки наблюдался кратковременный фоновый ток (см. рис. 1). Анализ химического состава таких проб показал существенное обогащение их Ca, а максимальный фон зафиксирован в кальциевых плагноклазах. Предположив, что помеха обусловлена сложными азотсодержащими ионами Ca и добавив к азотнокислому раствору стандарта стронция $Ca(NO_3)_2$, мы получили картину, не отличающуюся от наблюдаемой в пробах (рис. 7), что позволило однозначно связать фоновый ток на массе 87 с присутствием в пробе Ca^1 . На рис. 7 видно увеличение ионного тока фона с темпера-

¹ Присутствие в пробе кальция резко изменяет вид кривой $i^+(Sr) = f(T_{\text{иониз.}})$, увеличивая температуру ионизации стронция. Можно предположить, что Ca, подобно K, Rb и Cs на вольфрамовой проволоке [4], уменьшает работу выхода поверхности ионизатора.

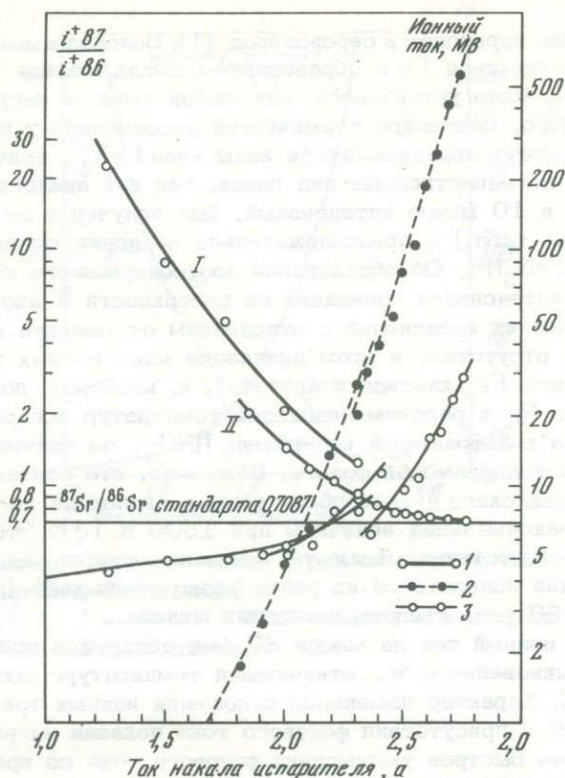


Рис. 7. Характер искажения ионного тока ($m/e87$) в присутствии $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Ca}:\text{Sr}\sim 1:1$)
 $I_{\text{ион}} = 4,0$ А. Между 1 и 2 сериями измерений интервал 20 мин.
 1 - i^{+87}/i^{+86} ; 2 - ионный ток стронция 87; 3 - фоновый ионный ток, m/e 87

турой испарителя и аддитивное сложение ионных токов стронция и помехи, что указывает на присутствие помехи, в отличие от соединения железа, в твердой фазе. То, что CaCl_2 не давал ионов $m/e = 87$, позволяет объяснить появление этого фоновго тока образованием азотсодержащих ионов Ca. Ион вида CaHNO_2^+ , хотя и представляется экзотичным, не противоречит часто наблюдаемому сложному характеру азотсодержащих соединений. Так в масс-спектре пара над нитратами щелочных металлов присутствуют ионы вида M_2NO_2^+ , что говорит о частичном разложении нитратов до нитритов [5].

Кривая $i_{\text{Sr}}^+ = f(T_{\text{иониз.}})$ находится в своеобразной "вилке" между кривыми ионизации соединения Ca и Fe (см. рис. 3). Несмотря на то, что в геологических объектах эти элементы часто выступают как элементы - антагонисты, избавиться от помех путем подбора оптимального режима ионизации сложно: такой путь всегда оставляет место для неуверенности и приводит к искусственному за-

нижению чувствительности изотопного анализа Sr. Для полного устранения фоновых ионных токов на массах 84 и 87 необходимо отказаться от азотнокислого стронция как рабочего соединения Sr или, что предпочтительнее, добиться полного освобождения от мешающих анализу Fe и Ca в ходе предварительной химической подготовки проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шергина Ю.П., Каминская А.Б. К вопросу об изотопном составе бора в природе. - Геохимия, 1963, № 8.
2. Зандберг Э.Я. Поверхностная ионизация органических соединений с образованием положительных ионов. - Материалы 1 Всесоюз. конференции по масс-спектрометрии. Л.: Физ. Тех. ин-т, 1972.
3. Вейершаузен В. Ионизация серебра и меди в трехнитном ионном источнике. В кн.: - Успехи масс-спектрометрии. М.: ИЛ, 1963.
4. Каминский М. Исследование изменений во времени эмиссии ионов щелочных металлов из твердых образцов, находящихся на металлической поверхности в разряде. В кн.: - Успехи масс-спектрометрии. М., ИЛ, 1963.
5. Багратьян Н.В., Ильин М.К., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения нитратов калия, рубидия, цезия. - Тезисы докладов II Всесоюз. конференции по масс-спектрометрии. Л.: Наука, 1974.

МЕТОДИКА КАЛИБРОВКИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ПРИ ИЗОТОПНОМ АНАЛИЗЕ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Дискриминация масс в масс-спектрометре является одним из основных источников систематических погрешностей, вызывающих ухудшение воспроизводимости результатов прецизионных изотопных измерений. В ряде случаев при измерении изотопного состава многоизотопных элементов возможно применение "процедуры нормализации", учитывающей влияние дискриминации масс на полученные результаты. Однако эта процедура неприменима в случае измерения изотопного состава двухизотопных элементов и, вероятно, имеет ограниченную применимость при измерении изотопного состава легких многоизотопных элементов ($A < 50$), так как в ее основе лежит приближенное представление о том, что дискриминация масс пропорциональна разности масс изотопов измеряемого элемента.

Особенно усложняется задача учета дискриминационных эффектов при использовании в качестве выходного устройства масс-спектрометра вторичных электронных умножителей (ВЭУ). Хотя некоторые исследователи полагают, что дискриминация масс в электронном умножителе пропорциональна корню квадратному из отношения масс, прямое изучение этой зависимости наталкивается на ряд затруднений, связанных в основном с выделением этой величины на фоне дискриминационных эффектов самого масс-спектрометра.

В связи с тем, что область изотопной масс-спектрометрии постоянно расширяется как в область все более низких концентраций исследуемых элементов в образцах, так и в область трудно ионизирующихся элементов, возникает необходимость разработки методики калибровки масс-спектрометров, снабженных электронными умножителями.

В настоящее время используется два метода калибровки масс-спектрометров: относительный — с использованием межлабораторных стандартов, в которых изотопный состав элемента считается установленным достаточно точно, и абсолютный, — основанный на измерениях в стандартных условиях искусственно приготовленных смесей моноизотопов. Относительный метод дает хорошие результаты при использовании "процедуры нормализации" или при измерении изотопного состава тяжелых элементов, таких как U и Pb. Абсолютный метод, представляющий большой интерес, дорог, трудоемок и доступен далеко не каждой лаборатории. Оба метода не раскрывают причин, вызывающих дискриминацию масс, а только дают общую величину поправки на нее.

Настоящая работа преследовала две цели: первая – разработка методики введения численных поправок на величину дискриминации масс электронного умножителя. Вторая – на основании уже имеющихся результатов определения абсолютного изотопного состава рурбидия [1, 2] попытаться выяснить причины, вызывающие дискриминацию масс, и разработать методику измерений изотопного состава элементов, где значения полученных изотопных отношений были бы близки к истинным. Для решения этих задач использовались результаты, полученные при исследовании фракционированного испарения изотопов [4].

Общая методика. Мы исходили из предположения, что в масс-спектрометре, снабженном трехленточным ионным источником и электронным умножителем в качестве выходного устройства, дискриминация масс определяется тремя составляющими – постоянной дискриминацией масс-спектра, $k_{\text{ПДМ}}$, переменным фракционированным испарением изотопов в ионном источнике и дискриминацией масс электронного умножителя, $k_{\text{ВЗУ}}$. Предполагалось, далее, что $k_{\text{ПДМ}}$ и $k_{\text{ВЗУ}}$ – величины постоянные для каждого анализируемого элемента, и основной вклад в переменную дискриминацию масс дает фракционированное испарение изотопов.

Исследование фракционированного испарения изотопов, проведенное в нашей лаборатории, показало, что в ионном источнике масс-спектрометра происходят сложные химические превращения, сопровождающиеся изменением молекулярного веса химических соединений исследуемого элемента. Испарение химических соединений с различным молекулярным весом сопровождается эффектом фракционирования изотопов, величина которого пропорциональна корню квадратному из отношения масс испаряющихся изотопных разновидностей исследуемого элемента.

Поясним этот вывод на конкретных примерах. На рис. 1 представлены результаты измерений изотопного отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ в зависимости от температуры испарителя в системах $\text{SrCl}_2\text{--Re}$ и $\text{SrCO}_3\text{--Re}$, полученные при использовании трехленточного ионного источника. Под системой здесь подразумевается совокупность материала испарителя с нанесенным на него исследуемым веществом. В системе $\text{SrCl}_2\text{--Re}$ ионный ток Sr^+ появлялся около 700° , и тогда же начинались измерения. Примерно до 800° наблюдалось некоторое увеличение значений измеренных изотопных отношений приблизительно от 0,1197 до 0,1203, после чего происходило резкое уменьшение до значения около 0,1191. Выше 1050° значения измеренных отношений снова возрастали, достигая в среднем величины 0,1203.

В системе $\text{SrCO}_3\text{--Re}$ ионный ток Sr^+ появлялся около 950° . В диапазоне температур $950\text{--}1150^\circ$ значения изотопных отношений оставались примерно постоянными, после чего наблюдалось их уменьшение. Среднее значение измеренных в области плато (см. рис. 1, б) изотопных отношений $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ было близко к 0,1203.

Опыты, проведенные с твердофазным ионным источником с ионизацией электронным ударом показали, что в системе $\text{SrCl}_2\text{--Re}$ про-

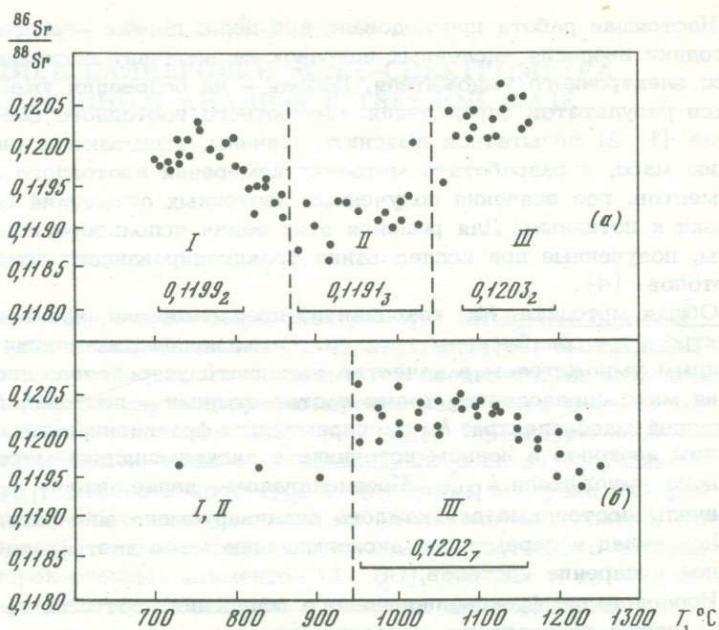


Рис. 1. Зависимость изотопных отношений $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ от температуры испарителя

а) - система $\text{SrCl}_2 - \text{Re}$; б) - система $\text{SrCO}_3 - \text{Re}$

исходят следующие химические превращения: около 700° преимущественно испаряется SrCl_2 , одновременно происходит реакция взаимодействия SrCl_2 с рением и кислородом. В результате этой реакции освобождается некоторое количество элементарного Sr. Около 800° начинается образование перрената стронция $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$, который и испаряется преимущественно в интервале температур $900-1050^\circ$. Выше 1050° на ленте остается только окись Sr, которая на рениевой ленте каталитически разлагается на свободные элементы, и, следовательно, с ленты испарителя происходит испарение элементарного Sr.

В системе $\text{SrCO}_3 - \text{Re}$ во всем исследованном интервале температур испаряется только элементарный Sr.

Таким образом, было показано, что существует определенная связь между молекулярным весом испаряющегося соединения стронция и измеренным изотопным отношением $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, которая аналитически выражается следующим образом:

$$R_{\text{изм}} = k_{\text{ПДМ}} R_0 \sqrt{1 + \Delta M/M}, \quad (1)$$

где R_0 - истинное изотопное отношение в образце на ленте, ΔM - разность масс между молекулярными разновидностями изотопов M_1 и M_2 . Из этой формулы видно, что каждое химическое соединение

исследуемого элемента испаряется с характерным для него изотопным отношением, и это отношение не зависит от способа, которым данное вещество образуется на ленте испарителя. Значения измеренных изотопных отношений, применительно к конкретному соединению и используемому типу масс-спектрометра — величины постоянные, не зависящие от времени и могут быть положены в основу при разработке методики калибровки масс-спектрометров.

Калибровка электронного умножителя. Калибровка электронного умножителя производилась путем сравнения результатов, полученных при использовании электронного умножителя и электрометрического усилителя, с применением вышеописанной методики исследований.

Была изучена зависимость дискриминации масс электронного умножителя типа "Кумач" от величины входного сопротивления усилителя постоянного тока умножителя ($R_{ВХ} = 10^7, 10^8, 10^9$ и 10^{10} Ом) при ускоряющем напряжении на умножителе 2400 В и от массы ионов, поступающих на первый диод умножителя (Sr^+, Mg^+). Работа производилась на двух масс-спектрометрах типа МИ-1305, один из которых был оснащен электронным умножителем, другой — электрометрическим усилителем. Во избежание систематических погрешностей оба масс-спектрометра были прокалиброваны относительно друг друга с помощью электрометрических усилителей, путем измерения изотопного отношения $^{86}Sr/^{88}Sr$ в системе $SrCO_3-Re$. В обоих случаях измеренные значения изотопных отношений были близки к 0,1203. Выбор $MgCO_3$ в качестве анализируемого вещества был обусловлен двумя причинами. Во-первых, для магния имеются данные по определению абсолютного изотопного состава [1], и измерение его изотопного состава по нашей методике могло бы дать ценную информацию для решения второй задачи — разработки методики измерений изотопного состава элементов, где значения полученных изотопных отношений были бы близки к истинным. Во-вторых, учитывая большую относительную разность масс изотопов магния, можно было надеяться получить более точное значение поправочного коэффициента для дискриминации масс умножителя, а также проверить зависимость этого коэффициента от массовых чисел элементов.

Измерения изотопного отношения $^{86}Sr/^{88}Sr$ проводились следующим образом. На ренийевую ленту-испаритель ионного источника наносилось 50–100 мкг $SrCO_3$. Ионный источник устанавливался в масс-спектрометр, и камера при высоком вакууме ($\sim 10^{-6}$ торр) прогревалась в течение 90 мин. После охлаждения камеры обычно получался высокий вакуум $1-3 \cdot 10^{-7}$ торр. Затем температура ленты-ионизатора устанавливалась около 1400° , и ток накала лент-испарителей поднимался до появления ионного тока Sr . По достижении ионного тока $^{88}Sr^+ \sim 3 \cdot 10^{-12}a$ производилась серия измерений из 16–20 изотопных отношений, после чего температура испарителя повышалась на $20-30^\circ$, производилась следующая серия измерений и так далее, до полного истощения образца на ленте-испарителе. Регистрация интенсивности масс-спектров производилась на элект-

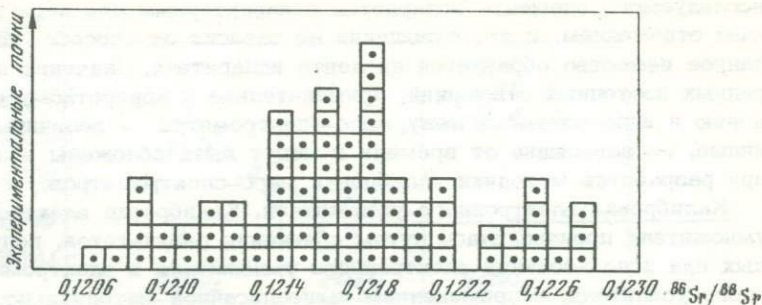


Рис. 2. Гистограмма распределения измеренных в области плато изотопных отношений $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ при использовании электронного умножителя с $R_{\text{ВХ}} = 10^{10}\text{Ом}$

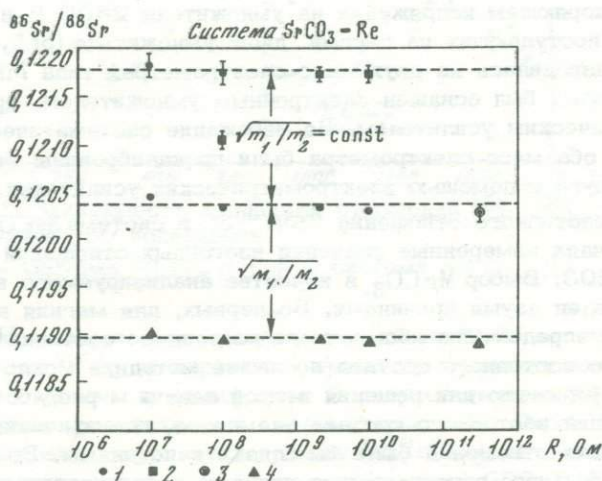


Рис. 3. Зависимость дискриминации масс электронного умножителя от $R_{\text{ВХ}}$: 1 - результаты, полученные для неостеклованных сопротивлений; 2 - результаты, полученные для остеклованных сопротивлений; 3 - результат, полученный при использовании электрометрического усилителя; 4 - исправленные на дискриминацию масс электронного умножителя; 5 - исправленные на дискриминацию масс электронного умножителя и фракционированное испарение

ронном цифровом печатающем вольтметре ЭЦПВ-3. Развертка масс-спектров осуществлялась вручную на масс-спектрометре, оснащем электрометрическим усилителем, и полуавтоматически на масс-спектрометре, оснащем электронным умножителем.

Обычно при проведении экспериментов по описанной методике наблюдалось резкое увеличение интенсивности ионного тока при повышении температуры испарителя. Тогда, чтобы величина ионного тока Sr^+ не выходила за пределы линейного участка амплитудной

Таблица 1

Измерение изотопного состава магния в системе $MgCO_3-Re$ с помощью электрометрического усилителя

Номер опыта	$^{25}Mg/^{24}Mg$		$^{26}Mg/^{24}Mg$	
	Значения, вычисленные в отдельных сериях	Среднее в опыте	Значения, вычисленные в отдельных сериях	Среднее в опыте
1	0,12525 0,12616 0,12714 0,12692 0,12667	0,12643	0,13852 0,13880 0,14044 0,14019 0,14025	0,13964
2	0,12722 0,12574	0,12648	0,14041 0,13883	0,13962
3	0,12508 0,12717	0,12613	0,13710 0,13966	0,13838
4	0,12759 0,12533 0,12777 0,12660	0,12682	0,14071 0,13745 0,14009 0,14044	0,13967
5	0,12255 0,12663 0,12658 0,12737	0,12556	0,13435 0,13888 0,14091 0,14099	0,13878
6	0,12670 0,12668	0,12669	0,14069 0,13986	0,14028
7	0,12734 0,12719	0,12727	0,13955 0,13987	0,13971
Среднее по всем опытам		0,12648		0,13944

характеристики электрометрического усилителя, уменьшалась температура ленты-ионизатора.

Для вычислений среднего значения изотопного отношения использовались данные, полученные в температурном интервале 950–1150° (область равных отношений, или плато). Значение отношения $^{86}Sr/^{88}Sr$ для каждой данной температуры вычислялось как отношение сумм ионных токов каждого изотопа для проведенной серии

Таблица 2

Сравнение результатов, полученных с помощью электронного умножителя (1) и электрометрического усилителя (2)

$R_{ВХ}, \text{ Ом}$	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$		$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	
	1	2	1	2
10^7	0,1218			
10^8	0,1217			
10^8^*	0,1211			
10^9^*	0,1217			
10^{10^*}	0,1217		0,1241	
$5 \cdot 10^{11}$		0,1203		0,1265

* Стандартное остеклованное сопротивление

Таблица 2 (окончание)

$R_{ВХ}, \text{ Ом}$	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	
	1	2
10^7		
10^8		
10^8^*		
10^9^*		
10^{10^*}	0,1341	
$5 \cdot 10^{11}$		0,1396

измерений. В значения вычисленных изотопных отношений вводились поправки на дрейф нуля усилителя и взаимное наложение пиков,

Для получения более точного среднего значения отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ обычно проводилось несколько опытов с каждым выбранным номиналом входного сопротивления усилителя постоянного тока электронного умножителя. На рис. 2 в виде гистограммы представлены результаты измерений отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, полученные в 6 опы-

тах с $R_{\text{ВХ}} = 10^{10}$ Ом. Гистограмма рис. 2 по форме напоминает нормальное распределение. Вероятно, чем больше опытов, тем больше гистограммы будут приближаться к нормальному распределению. Учитывая, что каждая точка представляет собой среднее значение изотопного отношения из 16–20 индивидуальных отношений, достоверность общего среднего значения отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ гарантируется достаточно большой статистической выборкой.

Для измерений изотопных отношений $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ и $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ использовался электронный умножитель с $R_{\text{ВХ}} = 10^{10}$ Ом. Методика измерений и вычисление результатов здесь такие же, как и в системе $\text{SrCO}_3\text{--Re}$. Однако измерения этих отношений с помощью электрометрического усилителя чрезвычайно затруднены, так как магний имеет высокий потенциал ионизации (7,64 эВ) и ионизируется с большим трудом даже на рениевом ионизаторе. При измерении на ленту–испаритель наносили около 1 мг MgCO_3 . После проведения обычных процедур с целью получения высокого вакуума температура ионизатора устанавливалась около 2000° . Температура испарителя, при которой начинались измерения, была близка к 1300° . Обычно в одном опыте удавалось провести не более 2–5 серий измерений при сравнительно низком ионном токе (около $1 \cdot 10^{-12}$ А для $^{24}\text{Mg}^+$). Всего было проведено 7 опытов, результаты которых приведены в табл. 1. Общее среднее значение изотопных отношений $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ и $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ в этих опытах было вычислено на основании средних значений отношений для каждого опыта, хотя при этом приходилось допускать, что статистические веса этих средних отношений, вычисленных для каждого опыта, одинаковы.

Результаты измерений изотопного отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ полученные с помощью электронного умножителя и электрометрического усилителя, даны на рис. 3. Здесь верхняя пунктирная линия представляет результаты, полученные для каждого номинала исследованных сопротивлений включая остеклованные и неостеклованные сопротивления; средняя пунктирная линия приравнивается к исправленным на дискриминацию масс электронного умножителя изотопным отношениям в предположении, что дискриминация масс пропорциональна корню квадратному из отношения масс изотопов. Сопротивлению $5 \cdot 10^{11}$ Ом соответствуют результаты, полученные при использовании электрометрического усилителя. Нижняя линия представляет результаты, исправленные на дискриминацию масс электронного умножителя и фракционированное испарение изотопов. Значения величин $\sqrt{m_1/m_2}$ и $\sqrt{M_1/M_2}$ могут в принципе различаться между собой, так как m_1 и m_2 – массы изотопов, а M_1 и M_2 – массы молекулярных разновидностей изотопов.

Рис. 3 показывает, что изотопное отношение $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ не зависит от $R_{\text{ВХ}}$ за исключением остеклованного номинала $R_{\text{ВХ}} = 10^8$ Ом, где измеренное значение изотопного отношения значимо отличается от результатов, полученных с другими номиналами сопротивлений, в том числе и с остеклованными. Причины, вызывающие отклонение значений, измеренных изотопных отношений при использовании

Таблица 3

Измеренные и исправленные на изотопное фракционирование значения изотопных отношений $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ в различных системах

Химическое соединение	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ измеренное	$\alpha = \sqrt{M_1/M_2}$	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ исправленное
Rb_2SO_4	2,6104	0,9926	2,5910
RbCl	2,6111	0,9918	2,5897
RbReO_2	2,6000	0,9970	2,5923
Среднее			$2,5910 \pm 0,0013 (\Gamma\sigma)$

остеклованного номинала $R_{\text{BX}} = 10^8 \text{ Ом}$, в настоящее время не совсем понятны, хотя и предполагается, что основную роль при этом играет поляризация стекла при прохождении через остеклованное сопротивление большого ионного тока, соответствующего изотопу ^{88}Sr .

Сравнение результатов измерений изотопного отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, полученных при использовании электронного умножителя и электрометрического усилителя, показывает, что дискриминация масс умножителя по величине очень близка к $\sqrt{m_1/m_2}$. Такое же значение получается и в случае сравнения изотопных отношений $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ и $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ результаты измерения которых предстали в табл. 2.

Вероятно, значение, полученное для коэффициента дискриминации масс электронного умножителя не является случайным, однако еще предстоит доказать, что этот коэффициент не зависит от величины ускоряющего напряжения и типа электронного умножителя.

Дискриминация масс в трехленточном ионном источнике. Как следует из формулы (1), величина R_0 — истинного отношения изотопов в образце — при использовании вышеописанной методики измерений связана с $R_{\text{изм}}$ двумя коэффициентами: постоянной дискриминации масс-спектрометра — $k_{\text{ПДМ}}$ и изотопного фракционирования — $\sqrt{M_1/M_2}$. Поскольку $k_{\text{ПДМ}}$ — величина, по-видимому, постоянная, зависящая только от конструктивных особенностей масс-спектрометра, а коэффициент изотопного фракционирования определяется экспериментальным путем, можно определить численное значение величины $k_{\text{ПДМ}}$. Для этого необходимо сравнить уже известные результаты по определению абсолютного изотопного состава Mg и Rb [1, 2] с данными, которые получены при использовании метода исследования фракционированного испарения изотопов [3].

Для определения изотопного отношения $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ использовались системы $\text{RbCl}-\text{Re}$ и $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Re}$. Результаты этих измерений приводятся в табл. 3.

С целью повышения надежности определения изотопных отношений магния, помимо измерений в системе MgCO_3-Re были проведе-

Таблица 4

Измеренные (1) и исправленные (2) значения изотопных отношений $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ и $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$, полученные с помощью электронного умножителя и электрометрического усилителя в различных системах

Система	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$		
	α	1	2
$\text{MgCO}_3\text{-Re}$, электрометр	1,0000	0,12648	0,12648
$\text{MgCO}_3\text{-Re}$, умножитель	1,0206	0,12406	0,12662
$\text{MgSiO}_3\text{-Re}$, электрометр	1,0206	0,12375	0,12630
Среднее			$0,12647 \pm$ $0,00016 (1\sigma)$

Таблица 4 (окончание)

Система	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$		
	α	1	2
$\text{MgCO}_3\text{-Re}$, электрометр	1,0000	0,13944	0,13944
$\text{MgCO}_3\text{-Re}$, умножитель	1,0408	0,13427	0,13975
$\text{MgSiO}_3\text{-Re}$, электрометр	1,0408	0,13428	0,13976
Среднее			$0,13965 \pm$ $0,00018 (1\sigma)$

ны измерения в системе $\text{MgSiO}_3\text{-Re}$ с помощью электрометрического усилителя. Сравнение результатов измерений отношений $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ и $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$, проведенных в системах $\text{MgCO}_3\text{-Re}$ и $\text{MgSiO}_3\text{-Re}$, показывает, что значения этих изотопных отношений, полученные с применением электрометрического усилителя, сильно различаются

Таблица 5

Сравнение результатов, полученных Катанзаро и в данной работе

Автор	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$
Катанзаро [1,2]	$2,5927 \pm 0,0017 (2\sigma)$	$0,12663 \pm 0,00013 (2\sigma)$	$0,12932 \pm 0,00026 (2\sigma)$
Настоящая работа	$2,5910 \pm 0,0013 (1\sigma)$	$0,12647 \pm 0,00016 (1\sigma)$	$0,12965 \pm 0,00018 (1\sigma)$

(табл. 4). Опыты, проведенные с твердофазным ионным источником с ионизацией электронным ударом, показали, что в обоих случаях как будто бы происходит испарение элементарного магния. Никаких масс-спектров, свидетельствующих об образовании в этих системах перрената магния, обнаружено не было. Тем не менее, приходится предполагать, что химические процессы, происходящие в этих системах, различны. Учитывая, что в системе $\text{MgCO}_3\text{-Re}$ измеренные значения изотопных отношений близки к значениям, полученным Катанзаро, вероятным кажется предположение, что в указанной системе происходит образование сверхтяжелых соединений Mg с Re неизвестного состава, наблюдение которых невозможно из-за ограниченного диапазона массовых чисел масс-спектрометра МИ-1305. В таком случае не будет большой ошибки, если коэффициент фракционирования будем полагать равным единице. В измеренные с помощью электронного умножителя и электрометрического усилителя значения изотопных отношений вводились поправки $\sqrt{25/24}$ и $\sqrt{26/24}$.

В табл. 5 сравниваются результаты, полученные Катанзаро, с нашими. Хорошее совпадение результатов означает, по-видимому, что в масс-спектрометре МИ-1305 коэффициент постоянной дискриминации масс весьма близок к единице. Так как часть результатов получена с другим масс-спектрометром этого типа, снабженным электронным умножителем. Этот вывод, возможно, справедлив и для других масс-спектрометров той же серии.

Из проведенных исследований становится ясно, что предложенная методика может быть использована для определения изотопного состава элементов, где полученные результаты будут близки к истинным распространенностям изотопов в исследуемых образцах.

В связи с этим напрашивается мысль, что полученное ранее в ряде работ [3, 4] значение исправленного на изотопное фракционирование отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, равное $0,1189 \pm 0,0001$, ближе к истинному, чем значение 0,1194, полученное Ниром [5]. Как видно на рис. 4, где в координатах $(^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr})_{\text{ИЗМ}} - \sqrt{1-\Delta\text{M}/\text{M}}$ представ-

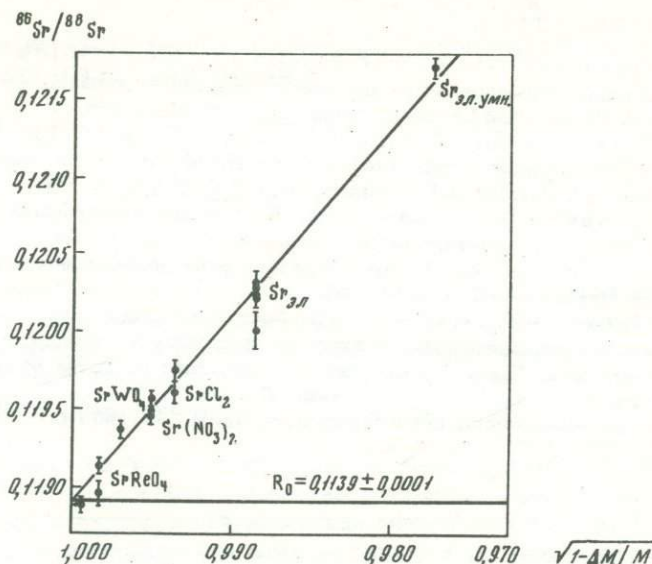


Рис. 4. Зависимость измеренных отношений $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ от молекулярного веса испаряющихся соединений стронция. Верхняя точка — результат, полученный в системе $\text{SrCO}_3\text{—Re}$ при использовании электронного умножителя

лены результаты измерения изотопного отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ в различных системах, на прямой, проходящей через экспериментальные точки, в пределах погрешности опыта лежит и точка, полученная в данной работе с применением электронного умножителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенных исследований видно, что дискриминация масс в масс-спектрометре при использовании предлагаемой методики измерений может быть аппроксимирована корнем квадратным из отношения масс молекулярных изотопных разновидностей исследуемых элементов. Тогда полная дискриминация масс-спектрометра, оснащенного электронным умножителем, может быть описана формулой в общем виде:

$$R_{\text{изм}} = k_{\text{ПДМ}} R_0 \sqrt{m_1/m_2} \sqrt{M_1/M_2}, \quad (2)$$

где все члены уравнения могут быть определены экспериментальным путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Catanzaro E.J., Murphy T.J., Garner E.L., Shields W.R. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium. – J. Res. Nat. Bur. Std. Physics and Chemistry, 1966, 70A, N 6, 453 – 458.
2. Catanzaro E.J., Murphy T.J., Garner E.L., Shields W.R. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of terrestrial rubidium. – J. Res. Nat. Bur. Std. Physics and Chemistry, 1969, 73A, N 5, 511 – 516.
3. Кутявин Э.П., Горохов И.М. Химические превращения в ионном источнике масс-спектрометра при определении изотопного состава стронция и рубидия. – В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л.: Наука, 1976, с. 244–281.
4. Горохов И.М., Кутявин Э.П. Фракционирование изотопов при определении изотопного состава стронция и рубидия в стандартных солях. – Симпозиум "Чистые вещества и технические средства эталонирования аналитических приборов". Тез. докл. Л., 1973.
5. Nier A.O. Isotopic constitution of Sr, Ba, Bi, Tl and Hg. – Phys. Rev., 1938, 54, 275 – 278.

ВЫДЕЛЕНИЕ Rb И Sr С ПОМОЩЬЮ КАТИОНИТА КУ-2 ДЛЯ ИЗОТОПНЫХ АНАЛИЗОВ

Заражение проб Rb и Sr в ходе извлечения этих элементов из горных пород и минералов для изотопного датирования существенно искажает конечные результаты исследования. Относительная ингенсивность такого заражения может быть снижена за счет уменьшения количества реактивов и увеличения навески анализируемого вещества.

В обычном катионообменном хроматографическом методе выделения Sr требуется повышенное количество катионита и реактивов для компенсации конкурирующей адсорбции макроколичеств Fe, Al, Mg: коэффициенты распределения этих металлов в растворах различной кислотности мало отличаются друг от друга. Поэтому разделение элементов одинаково затруднено независимо от того, выполняется ли оно методом селективного поглощения или селективного элюирования.

Если Fe и Al связать в слабокислой среде в анионные комплексные соединения, то их отделение произойдет уже на стадии поглощения щелочных и щелочноземельных элементов. Это значит, что для выделения Rb и Sr потребуется значительно меньше катионита и соответственно — элюента. Кроме того, становится возможным значительно увеличить навеску и тем самым дополнительно уменьшить относительный вклад "холостой пробы".

Анионные комплексные соединения Al, Fe и некоторых других металлов образуются в шавелевой, а для Al, кроме того, — во фтористоводородной кислотах. Обе кислоты диссоциированы слабо и не способны вытеснять из колонки с катионитом адсорбированные рубидий и стронций. Колонки для подобных разделений катионов изготавливаются из полиэтиленовой трубы¹. При калибровании их поведение щелочных и щелочноземельных элементов контролируется методом фотометрии пламени, алюминия — методом атомной абсорбции, железа и магния — по качественным реакциям с роданидом аммония и реагентом титановым желтым.

В зависимости от конкретной задачи разделение ионов можно выполнить различным образом.

Выделение Rb и Sr из большой навески горной породы. Навеска породы 300–500 мг разлагается в платиновой чашке в смеси кис-

¹ См. рис. 3 в статье Шестакова Г.И., Обуховой Л.А. в настоящем сборнике.

лот: 5 мл 40%-ной HF; 3–5 мл H_2SO_4 (1:1); 2–3 мл HNO_3 (1:1). HNO_3 применяется для окисления органических веществ. После отдымления основного количества H_2SO_4 к еще влажному остатку сульфатов добавляется 5 мл насыщенного раствора борной кислоты для окончательного удаления фтора в виде BF_3 . Сухой остаток смачивается H_2SO_4 и выпаривается до образования липкой вязкой массы. В чашку вводится 15 мл насыщенного раствора шавелевой кислоты и вода. Подогретая суспензия переводится в стакан емкостью 100 мл, к ней добавляется еще 10–20 мл раствора шавелевой кислоты (в зависимости от величины навески). При нагревании на песчаной бане соли растворяются практически полностью. Раствор (объем 50–70 мл) пропускается через полиэтиленовую колонку с 3 мл катионита КУ-2 (H^+) (0,16–0,25 мм), катионит последовательно промывается: 5 мл воды, 10–20 мл 4%-ной HF, 5 мл воды. Щелочные металлы элюируются примерно 20 мл 1н HCl, Mg – 15 мл 1н HCl, Ca и Sr двумя порциями по 5 мл 3н HCl (рис. 1а). Первая порция 3н HCl содержит до 80% всего Ca и 20–30% Sr. Вторая порция содержит до 70% всего Sr, она выпаривается в кварцевом стаканчике досуха. Хлориды переводят в нитраты выпариванием с каплей HNO_3 .

Водный раствор переносится в кварцевую пробирку (емкостью 2 мл) с коническим дном и выпаривается досуха в сушильном шкафу при $T = 80–85^\circ C$. Полученный препарат Sr используется для изотопного анализа.

На колонке с этим же количеством катионита можно выделить стронций из навески породы до 1г. Значительная часть рубидия в этом случае будет вытеснена щелочноземельными элементами.

Выделение Rb и Sr из малой навески горной породы. При выполнении анализов на рубидий и стронций методом изотопного разбавления в целях экономии индикаторных растворов выделяют по 5–10 мкг элемента. Для этого используются значительно меньшая навеска или аликвота раствора. Разделение ионов может быть достигнуто на миниатюрных колонках с 0,3–0,5 мл катионита.

Навеска не более 80 мг разлагается в 1–2 мл HF и 5–8 мл насыщенного раствора шавелевой кислоты. Раствор не выпаривается. После разбавления водой до 20 мл он пропускается через колонку с 0,5 мл КУ-2 (H^+) (фракция – 0,16 мм, отмученная от устойчиво взвешенных частиц). Катионит промывается 3–5 мл воды. Адсорбированные щелочные металлы элюируются 9–10 мл 0,5н HCl, Mg – 2–3 мл 1н HCl, а Ca и Sr – тремя порциями по 1 мл 3н HCl (рис. 1б). Незначительное количество криолита, образующееся при разложении маленькой навески, растворяется на катионите и не мешает анализу.

Анализ проб с содержанием $\leq 10^{-3}\%$ Sr. На рис. 1 отчетливо видно, что появлению в элюате Ca предшествует Mg. Это значит, что при выделении 10–20 мкг Sr из биотита, мусковита (навеска около 1г) потребуется повышенное количество катионита и элюента. Аналогичная ситуация возникает и при анализе пород с содер-

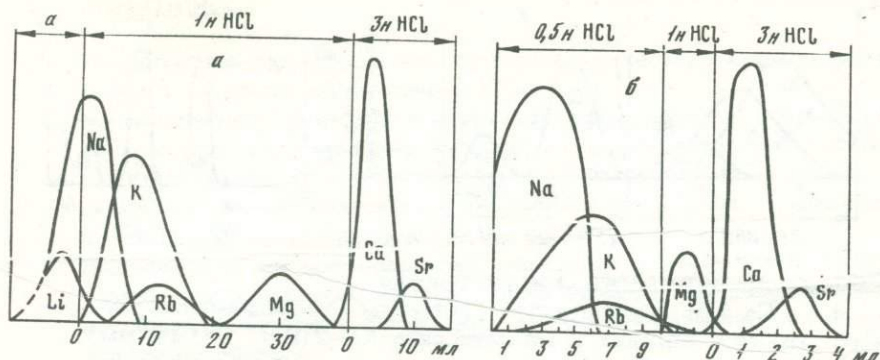
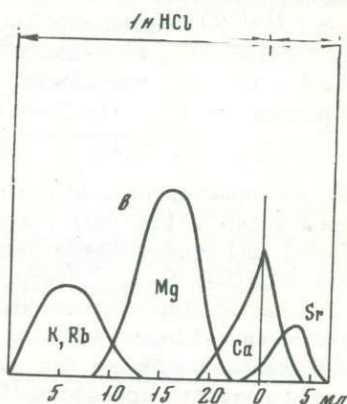


Рис. 1. Хроматографическое выделение
 а - Rb и Sr (навеска 300 мг гранита). Колонка с 3 мл катионита КУ-2 (H^+), (0,16-0,25 мм); исходный раствор (50-70 мл) содержит 2 г $H_2C_2O_4$; промывка 10 мл 4%-ной HF; б - Rb и Sr (навеска 80 мг гранита). Колонка с 0,5 мл катионита КУ-2 (H^+) (-0,16 мм); исходный раствор (20 мл) содержит 2 мл HF и 0,6 г $H_2C_2O_4$; в - Sr после предварительного его осаждения из сернокислого спиртового раствора с фосфатом магния. Навеска биотита 600 мг



жанием Sr $\leq 10^{-3}\%$, но уже из-за суммарного влияния макрокомпонентов. Поэтому предпринимается предварительное соосаждение Sr из сернокислого спиртового раствора на небольшой части Mg связанного в фосфат (в раствор добавляется 2-3 капли 2н H_3PO_4). Осадок концентрирует 50-70% стронция. Полное соосаждение стронция затруднено из-за высокой концентрации сульфатов щелочных металлов, Mg, Fe, Al (солевой эффект).

Навеска породы или минерала (0,5-1,0 г) разлагается¹ так же, как в первом варианте, но без борной кислоты. Сухие сульфаты смачивают H_2SO_4 выпаривают до влажных солей и растворяют в 20 мл воды при нагревании. Сернокислый раствор переводится в кварцевый стакан емкостью 50 мл, к нему добавляется 20 мл перегнанного этанола и 2-3 капли 2н H_3PO_4 при перемешивании. Вводить фосфорную кислоту можно при разложении навески. Через 15-40 час осадок сульфатов и фосфатов отделяется на фильтре белой или красной ленты. Фильтрат отбрасывают, промывать осадок не следует.

¹ Трудновскрываемые минералы разлагают в автоклаве [1]; см. рис. 5 в статье Шестакова Г.И., Обуховой Л.А. в настоящем сборнике.

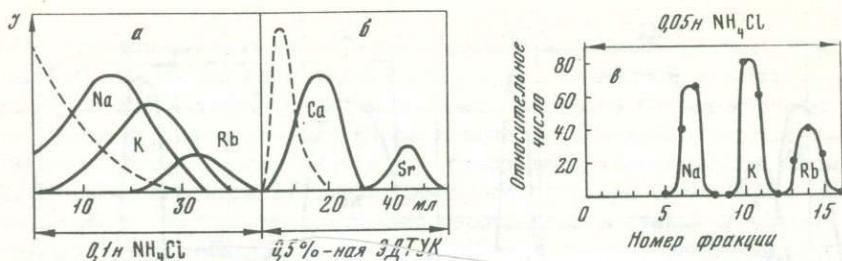


Рис. 2. Хроматографическое разделение

а, б - Ca и Sr элюированием раствором этилендиаминтетрауксусного аммония. Колонка 2 мл катионита КУ-2(H⁺) (-0,16 мм); исходный раствор (30 мл; навеска гранита 300 мг) содержит 0,8 г H₂C₂O₄; промывка 10 мл 4%-ной HF. Пунктирная линия - элюирование Fe, не связанного в оксалатные комплексы; в - Na, K и Rb (50 мг лепидолита. Катионит КУ-1 (H⁺) (50 × 0,5 см) (фракция 0,016 - 0,05 мм). Объем каждой фракции 15 мл

Он растворяется на фильтре горячим насыщенным раствором шавелевой кислоты (10 мл) и водой. Шавелевокислый фильтрат (объем 30-40 мл) пропускается через полиэтиленовую колонку с 1мл КУ-2 (H⁺) (0,16-0,25 мм), катионит промывается 5-10мл 4%-ной HF и 5 мл воды. Адсорбированные щелочные металлы и Mg элюируются примерно 25мл 1N HCl, а Sr - 5-6мл 3N HCl (рис. 1, в).

Выделение рубидия без калия и стронция без кальция. Если требуется получить препараты Rb и Sr, не содержащие K и Ca, задача становится более сложной. Поглощенные катионитом щелочные и щелочноземельные элементы (варианты 1,2) элюируются последовательно 0,1N NH₄Cl и 0,5%-ным раствором этилендиаминтетрауксусного аммония (ЭДТУК) при 6 < pH < 7 (рН устанавливается по универсальной индикаторной бумаге добавлением аммиака) (рис. 2, а, б [2]).

Фракция, содержащая Rb выпаривается досуха, а соли аммония отгоняются. Полного разделения Rb и K не достигается. В принципе эти элементы можно разделить дополнительной операцией на хроматографической колонке (рис. 2, в [3]).

Фракция, содержащая Sr обычно загрязнена Mg [3]. Для отделения его (и одновременно ЭДТУК) раствор после подкисления 1-2 каплями 1N HCl и разбавления водой в 2 раза, повторно пропускается через эту же колонку в аммонийной форме. Катионит промывается 10 мл воды для удаления ЭДТУК, Mg элюируется 15-20 мл 1N HCl, а Sr - 5-7 мл 3N HCl.

Во всех методиках применяют особо чистые реактивы в отношении Sr. Серная кислота перегоняется в кварцевом аппарате. Фосфорная кислота (в виде 2-нормального раствора) и другие слабодиссоциированные кислоты (шавелевая, борная, фтористоводородная), а также вода очищаются от Sr и других металлов на колонке с катионитом КУ-2.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые варианты хроматографического выделения рублидия и стронция на катионите КУ-2.
2. Использование щавелевой и фтористоводородной кислот в качестве комплексообразователей позволяет отделить макроколичества Fe и Al на стадии поглощения Rb и Sr благодаря чему необходимое количество катионита уменьшается до 0,5 мл, а элюента — до нескольких миллилитров.
3. Выделение Sr из магниезальных минералов в количестве, достаточном для изотопного анализа, обеспечивается предварительным соосаждением на 3–5 мг фосфата магния из сернокислого спиртового раствора.
4. Применение разработанных методик позволяет существенно снизить "холостую пробу" при выделении Sr и Rb.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krogh T.E. A simplified technique for the dissolution of zircons and the isolation of uranium and lead. *Carn. Inst. of Wash. Year Book* 69, 1969 – 1970, p. 341.
2. Шестаков Г.И., Кравченко Э.В., Рюнгенен Г.И. Ионнообменное выделение свинца, рублидия и стронция из горных пород и минералов и измерение их изотопного состава. — В кн.: *Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленения Кавказско-Карпатской системы*. — (Тез. докл. XIX сессии). М., 1975.
3. Шестаков Г.И. Отделение рублидия и стронция с помощью катионита КУ-1 из растворов сложного состава. — *Ж.аналит. химии*, 1971, 26, вып. 2, с. 273–277.

Л. Л. Шанин, Ю. В. Гольцман, Э. Д. Баирова

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОТБОРА И ПОДГОТОВКИ МАТЕРИАЛА ДЛЯ Rb-Sr ИЗОХРОННОГО ДАТИРОВАНИЯ

Изохронное Rb-Sr датирование предъявляет весьма сложные требования к масс-спектрометрической методике изотопного разбавления, однако не менее сложны требования к подготовке пробы, т.е. к выбору самих проб, их размеру, дроблению, усреднению и химическому выделению исследуемых элементов в достаточно чистом виде.

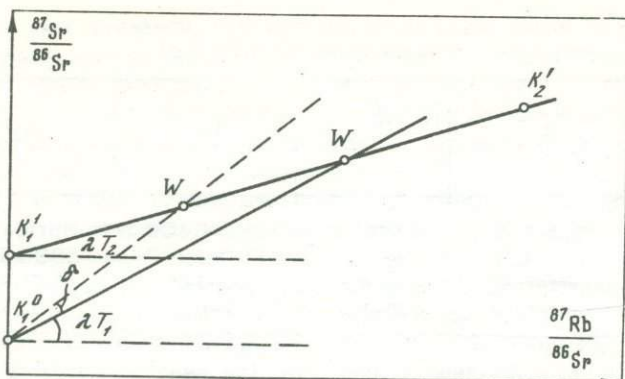
Иногда полагают, что объем изохронной валовой пробы должен быть достаточно большим, чтобы проба была замкнутой системой относительно миграции радиогенного Sr. Правильнее однако будет сказать, что замкнутым должно быть исследуемое геологическое тело. Отобранная проба должна быть лишь представительной частью изучаемого тела. Сама необходимость использовать для датирования метод изохрон говорит о том, что в минералах – компонентах изохронной пробы в результате перераспределения радиогенного Sr отношение $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}/^{87}\text{Rb}$ может быть различным. Поэтому изохронная проба должна правильно отражать компонентный состав исследуемого тела, т.е. быть представительной. С этой проблемой мы особенно остро столкнулись в ходе работы по датированию древних образований Юго-Западного Памира.

В настоящее время трудно предложить способ оценки замкнутости пород в полевых условиях. Пока что окончательным критерием замкнутости является только сама изохрона.

Однако можно сформулировать требования, обеспечивающие представительность пробы. Если порода за время своего существования не подвергалась изотопному метаморфизму, то отношение $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}/^{87}\text{Rb}$ одинаково для любой минеральной фракции и породы в целом. В этом случае вопрос о представительности не встает, и любая выборка вплоть до мономинеральной фракции содержит ту же информацию о возрасте породы, что и валовая проба. Практический интерес, однако, представляют случаи, когда порода подвергалась влиянию наложенных процессов. При этом оказывается, что чем моложе метаморфизм относительно времени становления породы, тем резче различия отношения $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}/^{87}\text{Rb}$ между отдельными минеральными фазами.

Мы оценили с учетом приведенных соображений представительность модельной двухкомпонентной системы:

$$K = a_1 K_1 + a_2 K_2. \quad (1)$$



Модельная эволюционная Rb-Sr диаграмма для двухкомпонентной системы

Здесь K - интересующий нас параметр (в данном случае - отношение $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}/^{87}\text{Rb}$) валовой пробы, K_1 и K_2 - значения этого параметра для каждого из двух компонентов, a_1 и a_2 - доли компонентов в валовой пробе ($a_1 + a_2 = 1$).

На рис. 1 представлена эволюционная диаграмма такой системы, имеющей возраст T_1 и претерпевшей однократный метаморфизм возрастом T_2 . Точка W отвечает валовой пробе, точки K_1^i и K_2^i - мономинеральным фракциям. Произвольная выборка отвечает соотношению

$$\bar{K} = (a_1 + \sigma_a) K_1 + (a_2 - \sigma_a) K_2, \quad (2)$$

а соответствующая точка на эволюционной диаграмме \bar{W} лежит на "мономинеральной изохроне" $K_1^i K_2^i$.

Изохрона $K_1^i \bar{W}$, полученная по случайной выборке \bar{W} , приведет к ошибке δ в вычисленном возрасте и относительной погрешности вычисленного возраста $v_T = \delta/T_1$. Минимальный объем случайной выборки \bar{W} , обеспечивающей с заданной вероятностью определение возраста с погрешностью, не превышающей заданное значение v_T , оценивается следующим образом. Анализируя соотношение (2) и эволюционную диаграмму (рис. 1), можно получить зависимость

$$v_T = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{\sigma_a}{a_2(a_1 + \sigma_a)}. \quad (3)$$

Как показано И.В. Чернышевым и Л.Л. Шаниным [1], минимальный размер представительной выборки \bar{W} (количество минеральных частиц) определяется соотношением

$$\bar{W} = \frac{4a_1 a_2 (K_1 - K_2)^2}{(\Delta K)^2}. \quad (4)$$

Таблица 1

Минимально допустимый вес изохронной пробы (кг)

Размер зерен, мм $v_T, \%$	1	3	10	20
0,5	1,2-6,4	32-173	1200-6400	9600-51200
1	0,3-1,6	8-43	300-1600	3800-20300
3	0,04-0,2	0,9-4,8	33-180	270-1400
5	0,01-0,06	0,3-1,7	12-65	95-510

Здесь ΔK – максимально допустимое (на доверительном уровне (0,95) отличие параметра K в выборке \bar{W} от "истинного".

Используя соотношения (3) и (4), получаем для минимального размера изохронной пробы

$$\bar{W} = 4 \frac{a_2}{a_1} \frac{\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)^2}{v_T^2}.$$

Чтобы перейти к весовым единицам, считаем минеральные зерна сферическими с диаметром D и средней плотностью $d = 2,5 \text{ г/см}^3$. Тогда для минимально допустимого веса пробы (в кг) имеем:

$$\bar{W} = 5 \cdot 10^{-6} D^3 \frac{a_2}{a_1} \frac{\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)^2}{v_T^2}.$$

В табл. 1 представлены оценки минимального веса (в кг) изохронной валовой пробы для наиболее жесткого случая $T_2=0$ при различной зернистости породы в пределах 1-20 мм и различных требованиях к допустимой погрешности возраста. Приведенные цифры рассчитаны для двух значений содержания в породе Rb-содержащего минерала – 3% и 15%. В правой верхней части табл. 1 приведены цифры веса, трудно реализуемые практически. В нижней левой части – цифры довольно низкие. Учитывая ограниченность допущений, заложенных в основу расчетов, мы полагаем, что вес изохронной пробы даже в самых благоприятных случаях не должен быть менее 3-5 кг.

Работа с изохронными пробами предполагает особую тщательность при химическом выделении микроколичеств Sr (единиц микрограммов) в достаточно чистом для изотопного анализа виде. Особо жесткие требования предъявляются к отделению изобарных ионов ^{87}Rb , особенно при определении Rb и Sr из одной навески с одновременным внесением обоих трасеров. Специально поставленные опыты на

чистых солях показали, что при обычном содержании Sr в навеске в несколько микрограмм, примесь рубидия (в препарате, наносимом на ленту масс-спектрометра) не должна превышать ~ 0,1 мкг. Как правило, в этом случае ионные токи Rb практически отсутствуют в масс-спектре Sr. Очень важно также, что потери Sr при его выделении были сведены к минимуму.

Эти требования приобретают особое значение при изучении геологического материала неогенового возраста, а значит — с очень низким содержанием радиогенного Sr. Работа с молодыми образцами при раздельном определении количества Sr и его изотопного состава, помимо полноты и чистоты выделения, требует еще особо низкого уровня содержания Sr в холостом опыте.

Для решения этих задач нами был использован целый комплекс приемов, позволивший добиться определенных успехов.

После дробления пробы, отобранной с учетом приведенных ранее соображений, из нее отквартовалась представительная навеска 0,1–0,3 г. Далее навеска разлагалась смесью HF (1–2 мл) и H₂SO₄ (0,5 мл) кислот в герметической капсуле из фторопласта-4, помещенной в стальную бомбу, при 220° в течение 6 часов [2]. Это полностью исключает попадание примесей в пробу при разложении, обеспечивает его эффективность и исключает необходимость наблюдения за ходом разложения.

Все используемые кислоты, кроме HF и вода дважды перегонялись в кварцевых аппаратах. Фтористоводородная кислота дважды очищалась с помощью перегонки без кипения во фторопластовом аппарате [3]. Нам кажется, что методику перегонки без кипения как один из наиболее эффективных приемов очистки следует применять и для очистки других кислот.

Все операции по выпариванию препаратов проводились в малогабаритных боксах (объемом 1–1,5 л) простой конструкции, изготовленных из фторопласта-4 [4], в токе газообразного чистого азота, препятствующем попаданию в препарат загрязнений из воздуха. Работа по выделению Rb и Sr проводилась в специальном помещении, стены и потолок которого были покрыты бескальциевой краской и снабженном приточной вентиляцией с фильтрованным воздухом. Все эти приемы позволили снизить фон холостого опыта до уровня 0,01–0,02 мкг стронция.

Особое внимание уделялось разделению Rb и Sr. Выделение их первоначально производилось в колонках диаметром 1,2 см, длиной 33 см, с ионообменной смолой КРС-7,5 или Дауэкс-50, элюированием 2,5 н HCl. Контроль полноты и чистоты выделения осуществляется с помощью радиоактивных индикаторов ⁸⁶Rb и ⁸⁹Sr. При использовании этой методики у нас были трудности из-за недостаточной эффективности смолы при разделении Rb и Sr даже при использовании смолы Дауэкс-50. Остаток Rb в препарате Sr часто был недопустимо велик для точного изотопного анализа Sr. Вероятно, можно несколько улучшить дело, увеличив длину ионообменной колонки [5]. Но это приведет к большему расходу смолы и реактивов

Таблица 2

Эффективность двухступенчатого ионообменного отделения Sr от

Высота слоя смолы в колонках	Препарат, проба	Исходное содержание в навеске, мкг
33 см + 17 см	Гранит, проба № 8127	39
15 см + 15 см	Биотит, проба № 2971	150
15 см + 15 см	Смесь чистых солей Sr и Rb	700

и увеличению холостого опыта, а также к увеличению времени химической подготовки. Поэтому мы применили двукратное хроматографическое разделение, но в колонке с меньшим слоем смолы. Разделяемый раствор пропускался последовательно через две ионообменные колонки, или вторично через ту же колонку после ее промывки.

Уже первые опыты на пробах гранитов показали, что даже дополнительный пропуск через вторую колонку с высотой слоя смолы в 15–17 см практически не приводит к увеличению потерь Sr. Они остаются на обычном уровне 15–20% (табл. 2). Остаток Rb в препарате Sr после пропуска через первую колонку 33 см (I ступень) составляет ~1% (это недопустимо много), а после пропуска через вторую колонку (II ступень) практически отсутствует. На основании этих опытов предположили, что уменьшение длины обеих колонок возможно и не должно значительно ухудшить разделение рубидия и стронция, а с точки зрения потерь стронция такое сокращение предпочтительно. Длина колонок была уменьшена до 15 см. Опыты на укороченных колонках, проведенные как на смесях чистых солей, так и на образцах биотита показали, что остаток рубидия в препарате стронция после пропуска через одну колонку 15 см (I ступень) составляет 0,13–1%, а после пропуска через вторую колонку 15 см (II ступень) – практически отсутствует. Такое изменение размера колонок позволяет достичь не только хорошего отделения Sr от следов Rb, но и несколько уменьшить расход смолы и количество применяемых реактивов, а, следовательно, и уровень холостого опыта. Цифра, полученная методом изотопного разбавления, подтверждает вывод о достаточно высоком уровне очистки Sr от Rb.

следов Rb

Остаток Rb во фракции Sr, % (мкг)		Метод изотопного разбавления II ступень	Потери Sr
радиометрический метод			
I ступень	II ступень		
1,4% (0,54 мкг)	0,002% (0,0006 мкг)	Не опр.	20%
0,8% (1,2 мкг)	0,002% (0,0036 мкг)	0,06% (0,09 мкг)	Не опр.
0,13% (0,96 мкг)	0,006% (0,045 мкг)	Не опр.	"

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод оценки необходимого размера изохронных валовых проб, в основу которого положены параметры, непосредственно определяемые в полевых условиях – в первую очередь, размер зерна.

2. Используемый нами комплекс приемов позволяет значительно снизить уровень холостого опыта.

3. Изменения, внесенные в методику выделения рубидия и стронция на стадии хроматографирования, позволяют более полно отделить стронций от следов Rb, что особенно важно при определении Rb и Sr из одной навески с одновременной добавкой обоих трасеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернышев И. В., Шанин Л. Л. Критерии представительности проб при геохимических исследованиях. – Геохимия, 1964, № 10.
2. Krogh T. E. A low contaminated method for decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. – Geoch. et Cosm. Acta, 1973, 37, p. 485–494.
3. Mattinson J. M. Preparation of HF, HCl and HNO₃ acids at ultralow lead. – Anal. Chem., 1972, 44, p. 1715–16.
4. Chow T. J., McKinney Ch. R. Mass spectrometric determination of lead in Manganese Nodules. – Anal. Chem., 1958, 30, N 9, p. 1499.
5. Burwell A. D. M. Rb-Sr isotope geochemistry of Lherzolites and their constituent minerals from Victoria, Australis. – Earth and Plan. Sci. Let., 1975, 28, N 1, November.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ ДЛЯ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Метод фотометрии пламени позволяет определить Rb и Sr при концентрации $\geq 0,5$ мкг/мл с ошибкой порядка 2–3%, если в анализируемом растворе нет мешающих элементов. Он уступает по точности методу изотопного разбавления, но благодаря простоте и меньшим требованиям к чистоте отделения посторонних элементов является более доступным и пригодным для массового химического анализа.

Основная трудность в определении Sr в горных породах и минералах – высокое содержание в них Al. В его присутствии в пламени образуются сложные окислы, практически полностью "связывающие" Sr. Введение в анализируемый раствор солей кальция позволяет уменьшить влияние алюминия, но практически полное его "связывание" возможно лишь для концентрации не более 10–15 мкг/мл (рис. 1).

Отделение Al (в виде анионного комплексного соединения) без потерь Ca и Sr возможно на катионообменной колонке в присутствии шавелевой [1] и фтористоводородной кислот. Эти кислоты диссоциированы слабо ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6,8 \cdot 10^{-4}$ – соответствующие константы ионизации), поэтому даже при высокой их концентрации на катионе можно удержать не только Sr и Ca, но и Rb и K. Одновременно происходит отделение оксалатных комплексов железа. Необходимо отметить, что прочность оксалатных комплексов алюминия и железа в кислой среде невелика. По этой причине некоторая часть их (доли миллиграмма) поглощается катионитом. Полное отделение Al (но не Fe) достигается, если колонку промыть раствором фтористоводородной кислоты. В отличие от оксалатных, фторидные комплексы AlF_6^{3-} отличаются большой устойчивостью в кислой среде и полностью вымываются из колонки [2]. Из-за токсичности фтористоводородной кислоты работать следует в вытяжном шкафу. После отделения мешающих элементов рубидий (совместно с Mg и остатком Na, K) и стронций с кальцием элюируются разбавленными растворами соляной кислоты.

Без обработки катионита фтористоводородной кислотой дополнительное отделение Al можно выполнить выщелачиванием водой прокаленного остатка после выпаривания досуха элюата Sr с добавкой буферного раствора кальция [1].

Для ионообменных разделений применялась колонка, изготовленная из полиэтиленовой трубы. Количество катионита КУ-2 (H^+)

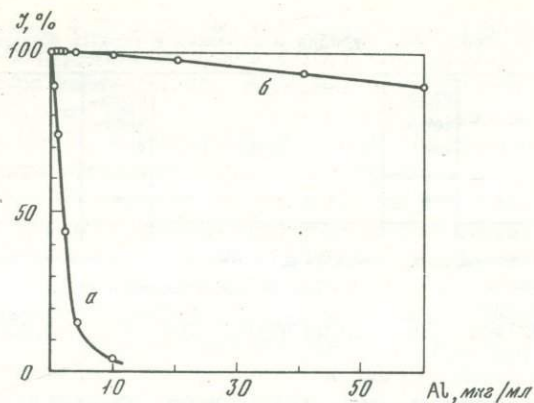


Рис. 1. Влияние алюминия на интенсивность излучения стронция при его определении методом фотометрии пламени

a – 2 мкг Sr /мл; *б* – 2 мкг Sr/мл + 500 мкг Ca/мл

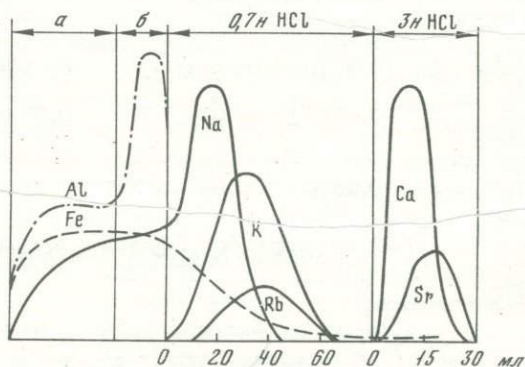


Рис. 2. Хроматографическое выделение Kb и Sr для определения методом фотометрии пламени. Колонка содержит 6 мл катионита КУ-2(H⁺) (0,16-0,25 мм)

a – исходный шавелево-кислый раствор, объем 90 мл; *б* – 5 мл 4%-ной HF и 5-10 мл воды

(0,16-0,25 мм) составляет 6 мл. Столбик смолы (высота его около 20 см) удерживается слоем (2-3 мм) тонкой тefлоновой стружки, помещаемой в суженный до 0,5-1 мм отросток колонки. Скорость элюирования определяется свободным истечением раствора. Несмотря на довольно высокий слой катионита, он не высыхает в течение суток. Межзерновой раствор удерживается капиллярными силами. На время длительных перерывов в работе выходное отверстие перекрывается стеклянной палочкой.

Контроль (при калибровке колонки) за вымыванием Al и Fe осуществлялся по реакции с аллюминием и роданидом аммония, а щелочных и щелочноземельных элементов – методом фотометрии

Результаты определений рубидия и стронция в горных породах*

Порода	Количество анализов	Sr, %	Количество анализов	Rb, %
Генеральная средняя проба Хибинского щелочного массива	9	$0,164 \pm 0,003$	9	$0,0216 \pm 0,0005$
Гранит 29-66 (коллекция М.И. Дубровского)	2	$0,00430 \pm 0,00005$	2	$0,0340 \pm 0,0005$
Гранит 30/70 (коллекция В.Р.Ветрина)	6	$0,0129 \pm 0,0003$	6	$0,0237 \pm 0,0005$
Микроклин В-4 (коллекция В.В. Гордиенко)	3	$[0,0472 \pm 0,006]$	3	$[4,02 \pm 0,06]$
Микроклин 110/67 (коллекция В.В. Гордиенко)	3	$[0,0221 \pm 0,0001]$	3	$[1,77 \pm 0,01]$
Аплит-2 (коллекция Ю.Д. Пушкарева)	3	$0,0155 \pm 0,0002$	3	$0,0132 \pm 0,0001$
Аплит-5 (коллекция Ю.Д. Пушкарева)	3	$0,0142 \pm 0,0002$	2	$0,0326 \pm 0,0001$
Гранит Пор-IV-71 (коллекция А.Н. Биноградова)	3	$0,0392 \pm 0,0004$	3	$0,0170 \pm 0,0002$
Гнейс 4/76 (коллекция Ю.Д. Пушкарева)	3	$[0,00985 \pm 0,00007]$	3	$[0,0136 \pm 0,0001]$
Проба 14-26 (ИГТД АН СССР)	3	$0,0454 (0,0450)$		$0,0124 (0,0121)$
Проба 14-40 (ИГТД АН СССР)		$0,00526 (0,00521)$		$0,0175 (0,0170)$

* В круглых скобках приведены содержания Rb и Sr, рассчитанные по данным изотопных анализов (ИГТД АН СССР); результаты в квадратных скобках получены по методике с отделением Al в виде фторидных комплексов; остальные результаты получены без промывания катионита HF.

пламени. Результаты калибрования показали, что на таких колонках можно выделять Rb и Sr без потерь из навески горной породы 0,5-0,8 г (рис.2). Результаты анализа некоторых горных пород представлены в таблице.

Установка для фотометрического анализа собрана на базе двойного монохроматора ДМР-4 с регистрацией светового потока фотоэлектронным умножителем (ФЭУ-79) и записью сигнала на самопишущем электронном потенциометре КСП-4. Питание ФЭУ - от выпрямителя ВС-22. Ширина щелей ДМР-4 при съемке рубидия - 0,05 мм стронция - 0,1-0,5 мм. Соотношение сигнал-фон при таких щелях

наиболее выгодное. ФЭУ работает при напряжении 1300–1800 в. Стронций фотометрируется на линии 460,7 нм, рубидий – 780,0 нм. В качестве буфера растворы Rb содержат К (2,5 мг/мл), а раствор Sr–Ca (0,5 мг/мл). Для этой цели использованы соли: KCl – особо чистый и CaCO₃ – спектрально чистый. Чувствительность пламенного фотометра обеспечивает сигнал в 60–80 делений шкалы потенциометра КСП-4 при концентрации Rb или Sr 1 мкг/мл. При съемке Rb фон для стандартных растворов соответствует интенсивности сигнала буферного раствора. При съемке пробы дополнительно учитывается фон К, содержащегося в ней.

Методика. Навеска 0,5–0,8 г разлагается в платиновой чашке в смеси кислот: 5–10 мл 40%-ной HF; 3–5 мл H₂SO₄ (1:1); 2–3 мл HNO₃. Азотная кислота применяется для окисления органических веществ. К влажному сернокислому остатку добавляется 5 мл насыщенного раствора борной кислоты для удаления фтора в виде BF₃. Если горная порода богата кальцием, для отгонки фтора применяется хлорная кислота. Сухой остаток после отдымления кислот смачивается соляной кислотой и выпаривается до образования липкой вязкой массы. Вводится 30–40 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и вода. Суспензия нагревается и переводится в стакан емкостью 100 мл. Чашка обмывается несколько раз водой при подогревании, чтобы соли количественно перевести в стакан. Общий объем составляет примерно 90 мл. Он нагревается на плитке до максимального просветления. В случае пород, бедных Са, получается прозрачный раствор. Его пропускают через полиэтиленовую колонку с 6 мл катионита КУ-2(H⁺) (0,16–0,25 мм). Фильтрат отбрасывается. Колонка промывается 5–10 мл воды, 5–10 мл 4%-ной HF и 10 мл воды, Rb и Са элюируются 75 мл 0,7 н HCl, а Sr и Ca – 35 мл 3 н HCl. Элюаты выпариваются досуха (рубидиевый – с добавкой нескольких капель H₂SO₄). Сухие остатки переводятся водой в мерные колбы емкостью от 10 до 50 мл (в зависимости от ожидаемой концентрации) с добавлением соответствующих количеств буферного раствора.

Содержание Rb и Sr определяется спектрофотометрированием растворов пробы и стандартов, близких по концентрации. Стандартные растворы имеют концентрации от 0,5 до 10 мкг/мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шестаков Г.И., Ульяненко Н.А. Определение рубидия и стронция в горных породах методом фотометрии пламени после группового разделения элементов на катионите КУ = 2(H⁺). – В кн.: Петрология, минералогия, геохимия (Сер. "Вопросы геологии и металлогении Кольского полуострова"), вып. 5, ч. 2. Апатиты, 1974.
2. Fritz J.S., Garralda B.B., Karraker S.K. Cation exchange separation of metal ions by elution with hydrofluoric acid. – Anal. Chem., 1961, 33, N 7, 882.

Ю. Л. Ронкин

ЦИФРОВАЯ РЕГИСТРАЦИЯ С ВЫВОДОМ НА ПЕРФОЛЕНТ МАСС-СПЕКТРОВ Rb И Sr

Применение аналого-цифровых преобразователей постоянного напряжения высокой точности для регистрации интенсивностей масс-спектра позволяет существенно уменьшить погрешности измерения ионных токов.

Нами предлагается цифровая система регистрации масс-пиков Rb и Sr с фиксацией информации цифropечатающим устройством и ленточным перфоратором, что позволяет осуществить ввод числового массива в ЭЦВМ. Блок-схема системы приведена на рис. 1.

Напряжение выхода усилителя постоянного тока (УПТ) регистрируется цифровым интегрирующим вольтметром типа В2-23. Запуск вольтметра может осуществляться в двух режимах: 1) режим разовых измерений, производимых нажатием кнопки "Ручн." на панели прибора, 2) режим запуска командой с датчика временных интервалов (ДИВ), реализуемой формирователем запуска (ФЗ). Выбор соответствующего предела измерений для В2-23 и выдача разрешения печати запятой для транскриптора Ф-595 КМ; выполняется блоком программирования (стойка формирования МИ-1201) через блок управления (стойка индикации) и релейный блок (РБ). Блок РБ также позволяет выполнить разрыв цепи запуска в момент переключения пределов.

После блока согласования (БС-1) информация о числовом значении и полярности измеряемого напряжения выдается в параллельном двоично-десятичном коде 8-4-2-1 на транскриптор Ф-595 КМ, который преобразовывает параллельный код в последовательный. В дальнейшем происходит фиксация данных на рулонной бумаге цифropечатающей машины ЭУМ-23 в десятичном коде с одновременной перфорацией на бумажной ленте перфоратора ПЛ-80. Перфорация производится в семиразрядном коде, разряды с первого по шестой служат для регистрации непосредственно информации, а седьмой для добавления контрольного отверстия (при четности пробиваемого кода). Разделение чисел производится при помощи служебного знака "пробел".

Функциональная схема системы приведена на рис. 2. Рассмотрим взаимодействие элементов схемы. В режиме работы развертки магнитного поля "Дискретная" по команде с ДИВ через формирователь задержки происходит запуск В2-23 подачей на контакты 17, 20 разъема "Дистанционное управление" импульса отрицательной полярности амплитудой ~ 8 вольт при крутизне переднего фронта

не более 5 мкс. После времени интегрирования на разъем "к регистрирующему устройству" выдается информация о числовом порядке измеряемой величины, а также сигнал запуска, который через триггер Шмитта (Тр-4) и реле с магнитоуправляемыми контактами производит запуск транскриптора Ф-595 КМ. Считываемые с регистра памяти В2-23 напряжения низкого и высокого уровней отрицательной полярности, через эмиттерные повторители (ЭП1-ЭП17) затем инвертируются, поступая на транскриптор Ф-595 КМ, который последовательно выдает команды на ЭУМ-23 для печати информации на рулонной бумаге. Положение запятой относительно целой и дробной частей измеряемого напряжения зависит от выбранной программы (задаваемой БПР) включения реле блока (РБ), подающих потенциал разрешения печати - запятой в соответствующем разряде.

Работу блока согласования транскриптора с перфоратором удобно рассмотреть в двух режимах: а) протяжка ленты, б) перфорация информации.

Режим "протяжка ленты" начинается после нажатия КН1. При этом высокий уровень с блока питания (БП) поступает на вход диод-нотрансформаторного клапана У1, разрешая прохождение импульса синхронизации "Прием кода" через одновибратор В1 и импульсный усилитель ИУ1. Низкий уровень с выхода триггера Тр1 инвертируется инвертором ИНВ16, затем через эмиттерный повторитель УС1, инвертор ИНВ15, ключ КЛ8 включает электромагнит пробивки транспортной дорожки. Высокий уровень с выхода инвертора ИНВ16 разрешит прохождение импульса синхронизации "Готовность" через клапан У2, что в конечном итоге вызовет: а) выключение электромагнита пробивки транспортной дорожки, б) включение электромагнита транспортировки ленты.

Следующий импульс синхронизации "Начало цикла", поступая на вход сброса на нуль триггера Тр2, выключает электромагнит транспортировки ленты.

При отпускании КН-1 ключи КЛ1 - КЛ9 закрыты и перфорации не происходит.

Режим "перфорация информации" наступает тогда, когда транскриптор выдает разрешение на печать одного из знаков. При этом входными сигналами для блока (БС2) являются потенциалы печати знаков "0, 1, 2 9" "+", "-", " ", "BK", снимаемых с панелей усилителей мощности У9, У10 и панели автоматики У8 транскриптора. При появлении одного из потенциалов печати низкий уровень через соответствующие инверторы попадает на схемы И1-И7. Одновременно импульс запуска через формирователь запуска ФИЗ, клапан У3 устанавливает триггер Тр3 в единичное состояние. Высокий уровень с выхода инвертора ИНВ16 разрешит прохождение импульса синхронизации "Прием кода", что дает возможность перфорировать одновременно с транспортной дорожкой все семь дорожек, в зависимости от кода, принятого с дешифратора ДШ.

ЦЕЛЬНОСТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Аг МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

В достаточно точном и быстром измерении малых количеств аргона нуждается как К-Аг геохронология, так и геохимия. Метод изотопного разбавления используется как основной для этой цели во многих лабораториях. Существенно упрощая конструкцию газового прибора, этот метод позволяет снизить фон воздушного Аг, тем самым увеличивая точность измерений.

В настоящее время нет стандартных установок и единой методики работы методом изотопного разбавления, и лаборатории, в меру своих возможностей, создают разнообразную аппаратуру, основными узлами которой являются: система дозирования трасера, система выделения и очистки Аг и масс-спектрометр для его изотопного анализа. В предлагаемой работе дается описание комплекса аппаратуры, используемой в ИГД АН СССР. Этот комплекс состоит из модернизированного масс-спектрометра МИ-1305 и газового прибора, присоединенного непосредственно к системе напуска МС.

Газовый прибор для выделения и очистки Аг из твердых тел. Схема прибора представлена на рис. 1, а, б. Основными его узлами являются: система выделения (1-5), система дозирования трасера (6-9), система очистки (10-12) и система откачки (13-21). Весь прибор, за исключением системы выделения и дозирующего устройства 7, собран из стальных высоковакуумных деталей.

1. Для плавления проб используется кварцевый реактор 1 с молибденовым тиглем 2. Тигель помещен в дополнительную кварцевую пробирку. Тигель нагревается токами высокой частоты от генератора ЛГЗ-10А. Пятнадцать - двадцать проб, обернутых в никелевую фольгу, весом 0,01-2 г, помещаются в прогреваемую стеклянную трубку 4, из которой они последовательно сбрасываются в тигель. Реактор снабжен окошком для наблюдения за режимом плавки и ловушкой 5, охлаждаемой до -80°C смесью CO_2 и спирта.

2. Дозирование трасера ^{38}Ag осуществляется делением всего количества ^{38}Ag между большим ($5 \cdot 10^3 \text{ см}^3$) стальным баллоном 6 и малым (1 см^3) дозирующим объемом 22, который составляет часть дозирующего устройства 7 (см. схему на рис. 1, б). Стеклянный корпус дозирующего устройства через коваровые переходы с одной стороны подсоединяется к баллону с ^{38}Ag , а с другой - к вентилю 8. Баллон, дозирующее устройство и вентиль конструктивно составляют единую сборку, закрепленную на поворотной плите. Заполнение баллона трасером осуществляется через трубку 23,

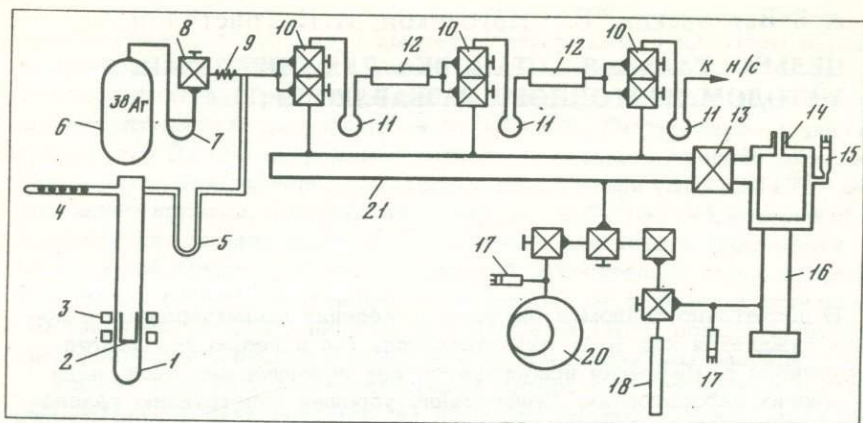
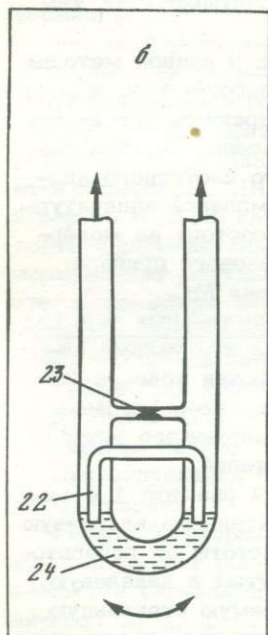


Схема газового прибора для выделения и очистки аргона (а):

1 - кварцевый реактор, 2 - молибденовый тигель, 3 - индуктор генератора ВЧ, 4 - трубка с навесками образцов, 5 - охлаждаемая ловушка, 6 - баллон с трасером ^{38}Ar , 7 - дозирующее устройство, 8 - вентиль ДУ-8, 9 - сильфон, 10 - сдвоенные вентили ДУ-6, 11 - охлаждаемые ловушки с активированным углем, 12 - титановые поглотители, 13 - вентиль ДУ-24, 14 - ловушка с жидким азотом, 15 - манометрическая лампа ПМИ-2, 16 - ртутный диффузионный насос Н-50Р, 17 - манометрические лампы ЛТ-4М, 18 - сорбционный насос, 19 - вентили ДУ-6, 20 - форвакуумный насос, 21 - стальная труба для высоковакуумной откачки прибора

Схема дозирующего устройства:

(б) 22 - дозирующий объем, 23 - трубка для заполнения баллона трасером, 24 - ртутный затвор



которая затем перепаивается и в положении, показанном на рисунке, баллон оказывается отсеченным от вентиля ртутным затвором 21.

С помощью поворотной плиты и сульфона 9 (дозировочное устройство может быть повернуто на угол, достаточный для подсоединения дозирующего объема сначала к баллону с ^{38}Ar (поворот влево по стрелке), а затем к вентилю 8 и через него к реактору и системе очистки. Такая конструкция отличается простотой и точностью дозировки и исключает возможность ошибки оператора (т.е. откачки ^{38}Ar из баллона), как это возможно при дозировке с помощью двух вентиляй.

Естественно, что в процессе работы происходит постепенное уменьшение количества ^{38}Ag что учитывается соотношением:

$$^{38}\text{Ag}_n = \frac{V^{n-1}}{(V_1 + V_2)^n} \cdot V_2 \cdot ^{38}\text{Ag}_0,$$

где $^{38}\text{Ag}_n$ — количество трасера в n -ом опыте, $n = 1, 2, 3 \dots$; V_1 — объем баллона с ^{38}Ag ; V_2 — дозирующий объем; $^{38}\text{Ag}_0$ — полное количество трасера в баллоне перед началом работы. Из формулы следует, что при соотношении объемов $V_1/V_2 = 5 \cdot 10^3$, уменьшение количества ^{38}Ag в дозе на 1% произойдет через 45 опытов.

3. Система очистки представляет собой цельностальную сборку, состоящую из взаимозаменяемых блоков. Прибор имеет две ступени очистки, в каждую из которых входит ловушка с активированным углем 11 и титановый поглотитель 12 (рис. 1, а). Сдвоенные вентили 10 служат для разделения рабочих объемов прибора и для их независимой откачки, что позволяет подготавливать освободившийся отсек для следующего опыта.

4. Основной конструктивной особенностью системы откачки является стальная труба большого проходного сечения (21, рис. 1, а), на которой смонтирован весь газовый прибор. Это позволяет максимально использовать высокую скорость откачки применяемого парортутного диффузионного насоса Н-50Р и улучшить вакуум в рабочих объемах прибора.

Масс-спектрометр для изотопного анализа аргона.

1. Для изотопного анализа использовался серийный масс-спектрометр МИ-1305, модернизированный для работы в квазистатическом режиме. Основные изменения, внесенные в обычную вакуумную схему прибора для обеспечения надежной герметичности камеры, снижения уровня фонов и создания удобной в работе системы напуска, подробно описаны в работе [1]. Низкий уровень фонов обеспечивался также круглосуточной работой масс-спектрометра.

2. С целью увеличения диапазона измеряемых отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ регистрацию ионного ^{36}Ar тока производили с помощью электронного умножителя. Это позволило уверенно измерять отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \cong 10^4$. Коэффициент умножения определялся по отношению ионных токов ^{36}Ar воздушного эталона, измеренных как электрометром, так и с помощью умножителя.

3. Отношение $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ измерялось с погрешностью 0,5%, а отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - \sim (1-5)\%$. Большая погрешность измерения последнего отношения связана с экстраполяцией измеренных значений на нулевой момент времени, что обусловлено эффектом памяти.

¹Ашкинадзе Г.Ш., Гороховский Б.М., Друбецкой Е.Р., Спринцзон В.Д., Толстухин И.Н. Аппаратура для определения микроколичеств Ag методом изотопного разбавления. — В кн: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л.: Наука, 1976.

Особенно крутая экстраполяция (и, следовательно, большая погрешность) связана с измерениями отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} > 3000$. Однако погрешность, вносимая за счет этого в определение количества ^{40}Ar , не превышает 1%, т.к. поправка на атмосферный аргон мала ($< 10\%$).

Результаты испытания установки. В программу испытаний установки входило проведение серии "холостых" опытов и измерение изотопного состава трасера, калибровка дозирующего устройства, исследование образцов с различными содержаниями ^{40}Ar .

1. Количество ^{40}Ar в полном холостом опыте не превышает $1 \cdot 10^{-7}$ см³ и связано, по-видимому, с выделением атмосферного аргона из прогреваемых деталей кварцевого реактора. В рядовых опытах с образцами количество ^{40}Ar атм. несколько выше - (4-5) $\cdot 10^{-7}$ см³. В порции трасера содержалось $1 \cdot 10^{-7}$ см³ ^{40}Ar с отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 160$. Отношение $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ в трасере составляло 0,15. Количество радиогенного аргона в пробе рассчитывалось по формуле:

$$^{40}\text{Ar}_{\text{рад.}} = \frac{^{38}\text{Ar}(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{обр.}} \cdot a}{P_{\text{обр.}}}$$

где $P_{\text{обр.}}$ - вес пробы и a - поправка на атмосферный аргон:

$$a = \frac{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{обр.}} - (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{атм.}}}{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{обр.}}}$$

Однако в общем случае поправку следует вводить не только на атмосферный аргон, но и на ^{40}Ar из трасера, в котором отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отличается от воздушного. Тогда суммарная поправка будет иметь вид $a + \Delta$, где:

$$\Delta = \frac{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{атм.}} - (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{трас.}}}{(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{обр.}} \cdot (^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{трас.}}}$$

Анализ этого выражения показывает, что величина Δ не превышает 0,01а для наших опытов, когда при $^{38}\text{Ar} = 8,16 \cdot 10^{-7}$ см³ и отношении $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{\text{обр.}} \sim 1500-5000$, количество ^{40}Ar в опыте не менее $1,5 \cdot 10^{-5}$ см³. Для большинства опытов с эталоном Вт-70А, который был использован для калибровки дозирующего устройства, эти условия выполняются. Однако в опытах с низким содержанием ^{40}Ar ($\sim 10^{-6}$ см³/г) и отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{\text{обр.}} < 1500$ поправка на $^{40}\text{Ar}_{\text{трас.}}$ требовалась и достигала 15% от a при навеске не более 1 г.

2. Калибровка дозирующего устройства проводилась по эталонам Вт-70А и Урал-3. Были выполнены две серии измерений этих эталонов при двух наполнениях баллона ^{38}Ar (табл. 1 и 2).

3. Всего на установке было выполнено более 100 опытов. Большую часть составляли образцы с содержанием $^{40}\text{Ar} \sim 10^{-5}-10^{-3}$ см³/г.

Таблица 1

Результаты калибровки дозирующего устройства (первая серия измерений)

Номер опыта	Эталонный образец	Навеска, г	Измеренные отношения		$^{38}\text{Ag} \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$
			$^{40}\text{Ag}/^{38}\text{Ag}$	$^{40}\text{Ag}/^{36}\text{Ag}$	
2	Биотит-70 ^A	0,06600	15,5	27600	0,409
3		0,0885	21,05	7100	0,416
4		0,0352	12,9	3400	0,420
5		0,0490	12,1	4100	0,409
6		0,0643	16,0	4300	0,410
7		0,0643	16,0	4300	0,410
8		0,1143	27,6	2500	0,428
9		0,0613	15,25	4700	0,409
10		0,0749	18,5	4200	0,414
21		0,1113	27,0	5700	0,414
31	Биотит	0,0983	25,3	3800	0,409
	Ураль-3				
39		0,0633	16,7	4600	0,414
Среднее					$0,414 \pm 0,002 (2\sigma)$

Таблица 2

Результаты калибровки по второй серии опытов

Номер опыта	Эталонный образец	Навеска, г	Измеренные отношения		$^{38}\text{Ag} \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	
			$^{40}\text{Ag}/^{38}\text{Ag}$	$^{40}\text{Ag}/^{36}\text{Ag}$		
1	Биотит-70 ^A	0,127	15,6	5500	0,803	
2		0,088	11,24	3000	0,815	
3		0,079	9,7	4400	0,819	
4		Ураль-3	0,042	5,76	2100	0,803
5			0,074	9,35	3200	0,824
18		0,0815	11,1	3900	0,767	
19	Биотит-70 ^A	0,0580	7,88	2200	0,814	
20		0,0889	10,98	3600	0,832	
21		0,0844	10,66	3300	0,820	
22		0,0924	11,29	4100	0,832	
32		0,1155	15,1	4100	0,782	
35		0,0871	11,2	8000	0,766	
37		0,1129	14,8	4200	0,778	
38		0,0846	12,1	1800	0,796	
58		0,1068	13,7	4300	0,701	
61		0,1752	27,6	1200	0,819	
65		0,0904	11,44	3700	0,819	
68		0,0774	10,17	4300	0,779	
69	0,0976	12,66	4900	0,785		
70	0,1030	13,22	5100	0,791		

Среднее $0,816 \pm$
 $\pm 0,010 (2\sigma)$

В серии из шести измерений одного и того же образца с низким содержанием ^{40}Ag ($2,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) погрешность составляла 6% (2σ). Отношение $^{40}\text{Ag}/^{36}\text{Ag}$ было порядка 700, а $^{40}\text{Ag}/^{38}\text{Ag}$ — порядка 2.

Для изучения эффекта памяти установка образца с низкими содержаниями ^{40}Ag ($\sim 10^{-6} \text{ см}^3$ в навеске) анализировались как до, так и после образцов с высокими содержаниями ($\sim 10^{-4} \text{ см}^3$ в навеске). Было установлено, что эффект памяти (если он существует) не сказывается в пределах погрешности измерений.

Продолжительность одного опыта составляет 2–2,5 час. Каждый следующий опыт может быть начат через 1–1,5 час после начала предыдущего. Производительность установки за 8 час, включая время ее подготовки, к работе составляет 5 опытов.

А. Э. Рафальсон, М. Я. Цымберов, Н. М. Нечаева,
А. С. Мелешкин, Л. Л. Шанин, М. М. Аракелянц,
С. Ф. Махов, А. И. Назаров

МАСС-СПЕКТРОМЕТР МИ-1330 И ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЕГО В К-Аг ГЕОХРОНОЛОГИИ

Масс-спектрометр МИ-1330 является одним из приборов III класса унифицированного комплекса масс-спектрометрических приборов (УКМП) и предназначен для изотопного анализа газов и легкоиспаряющихся жидкостей [1].

Ионно-оптическая система прибора представляет собой магнитный анализатор со 180° -ным отклонением ионного пучка в поле постоянного магнита с радиусом центральной траектории ионов 6 см. Прибор имеет две основные модификации.

1. Для анализа изотопного состава веществ в статическом режиме (т.е. в режиме анализа микроколичеств), квазистатическом режиме (обеспечивает анализ инертных газов, таких как криптон, ксенон), а также для работы в динамическом режиме. Эта модификация включает в себя, кроме стойки масс-спектрометра, общей для обеих модификаций, систему ввода проб СВП-6 для работы в статическом и динамическом режимах, геттерный насос, блок дискретной развертки, цифровой вольтметр Ш1513 и самопишущий потенциометр КПС4.

2. Для прецизионных измерений малых вариаций изотопных отношений. Эта модификация, кроме стойки масс-спектрометра, объединяет двух канальную систему ввода проб СВП-8, унифицированный вакуумный откачной пост, блок измерения отношений, блок согласования, блок управления клапанами, цифроречастотную машину и КСП4.

В приборе МИ-1330 заложены принципиально новые решения, обеспечивающие получение параметров, соответствующих современному уровню приборов аналогичного назначения.

Обычный принцип электростатической развертки в приборе МИ-1330 существенно усовершенствован путем создания оригинальной ионно-оптической системы, обеспечивающей значительное снижение дискриминации ионов по массам при развертке. Работа защищена авторским свидетельством. В результате оказалось возможным в малогабаритной и компактной конструкции анализатора получить разрешающую способность около 500 при шелях источника и приемника ионов 0,03 и 0,04 соответственно. Диапазон масс ионов, измеряемых на МИ-1330, составляет $2 \div 450$ а.е.м.

Приемник ионов снабжен тремя коллекторами. Два из них - неподвижные - обеспечивают работу прибора в двух поддиапазонах масс: на радиусе 2 см - для поддиапазона $2 \div 25$ а.е.м., на радиусе 6 см - для поддиапазона $20 \div 450$ а.е.м. Третий коллектор - подвижный, служит для двухлучевых измерений в поддиапазоне $20 \div 450$

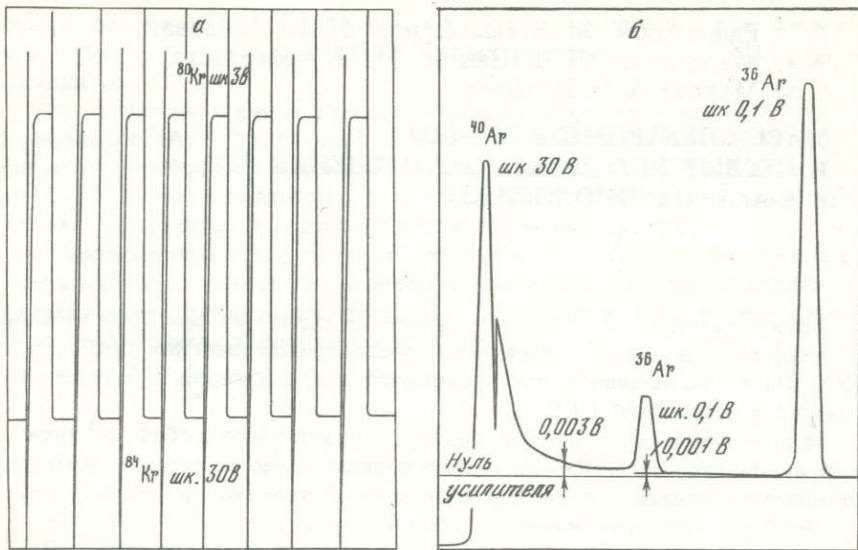


Рис. Масс-спектр криптона в режиме дискретной развертки (а)
Разрешающая способность на низких уровнях (б)

а.е.м. Вместе со вторым неподвижным коллектором он обеспечивает возможность одновременной регистрации двух изотопов, отличающихся по массам от 2 до 12%. Кроме того, имеется групповой коллектор-монитор оригинальной конструкции. Анализатор имеет вторично-электронный умножитель, работающий по желанию оператора с неподвижного (радиус 6 см) или подвижного коллектора, обеспечивая повышение чувствительности на $3 \div 4$ порядка.

Прибор снабжен блоком дискретной развертки для работы в однопиковом режиме, который обеспечивает последовательную регистрацию вершин нескольких (от одного до девяти) следующих друг за другом пиков масс-спектра и, если надо, запись середины нулевых промежутков между ними. Длительность записи вершины каждого пика может быть выбрана оператором равной от 10 до 40 сек. При этом запись осуществляется автоматически и может быть повторена любое число раз на заранее выбранных шкалах. Оптимальным, с точки зрения получения высокой точности измерений, является сочетание блока дискретной развертки и цифрового вольтметра Ш1513.

На рис. а изображена запись масс-спектра криптона в режиме дискретной развертки.

Для работы в режиме измерения малых вариаций изотопного состава использована схема непосредственного измерения отношений, состоящая из блока измерений отношений, блока согласования с цифрорепечатающей машиной (ЦРМ) и ЦРМ типа МПУ16-2. Такая система позволяет получать объективную информацию о точности измерения и накапливать в течение сравнительно короткого времени

большой объем экспериментальных данных для статистической обработки.

В этом режиме использована новая компактная малогабаритная 2-канальная система ввода проб с вязкостным характером течения газа. Переключение каналов в этой системе осуществляется автоматически и управляется блоком питания клапанов. Этот же блок задает длительность цикла переключения, а на цифровом табло высвечивается число циклов переключения.

Вакуумная откачная система прибора — цельнометаллическая, из нержавеющей стали, высоковакуумный насос — парортутный. Вакуумная система, как многие другие устройства прибора — унифицированная в рамках приборов УКМП. Остаточное давление в системе порядка $(1 \div 3) \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст. Запас жидкого азота — на 24 часа. Прибор снабжен цифровым индикатором массовых чисел, а также схемой дискретной установки на любую массу во всем диапазоне масс для быстрого "просмотра" необходимых пиков масс-спектра. При создании прибора использованы новые технологические приемы, позволившие достаточно быстро выходить на статический режим и достигать при высокой чувствительности очень малых значений фонов.

Все перечисленные выше конструктивные особенности обусловили хорошие рабочие параметры масс-спектрометра МИ-1330.

Чувствительность МИ-1330 в статическом режиме того же порядка, что и лучших зарубежных приборов. Она равна (без множителя) $(0,8 \div 1) \cdot 10^{-4}$ А/торр по аргону. Это означает, что при впуске в прибор $0,001 \text{ мм}^3$ аргона выходной сигнал на $R_{\text{вх}} = 10^{12}$ Ом превышает 50 В. Так как прибор обладает очень низкими собственными фонами, они практически не накладывают ограничений на использование множителя, и это позволяет работать при еще более высокой чувствительности. Динамическая чувствительность прибора (отвечающая модификации для измерения малых вариаций изотопного состава) — порядка $6 \cdot 10^{-6}$ кулон/моль.

В модификации, предназначенной для обычных изотопных измерений ее можно легко повысить путем некоторого уменьшения скорости откачки источника ионов. Это связано с тем, что в режиме измерения малых вариаций специально усилена откачка источника ионов для ускорения процесса смены в нем газа "образца" на газ "стандарта".

При обычных изотопных измерениях в динамическом режиме скорость откачки может быть уменьшена установкой специального экрана. Как уже говорилось, МИ-1330 отличается очень низкими собственными фонами. Даже в статическом режиме, т.е. при отсеченном диффузионном насосе, при максимальной чувствительности (порядка 10^{-4} А/мм рт.ст.) фоновые пики не превышают нескольких милливольт, за исключением массы 28, где они обычно тоже сравнительно невелики более 25–30 мВ. В таком статическом режиме работы фоны возрастают очень медленно, за полчаса примерно в 1,5–2 раза.

Таблица 1

Измерения изотопных отношений на МИ-1330 в динамическом

Измеряемое отношение	Дата измерения	Режим измерений
$^{80}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	11.3.76	Однолучевой
$^{80}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	14.4.76	Двухлучевой
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	22.6.76	Однолучевой

"Эффект памяти" на газах с малой сорбционной способностью в приборе очень мал. Так, в одном из опытов, в МИ-1330 работающем в статическом режиме, был выпущен моноизотоп ^{38}Ar в количестве, отвечающем выходному сигналу порядка 7 В. На этом уровне ионный ток держался в течение 3 час. Затем был открыт вентиль высоковакуумной откачки, и за 30 с выходной сигнал упал до 1 мВ.

Для изотопных исследований особенно важны два других фактора: разрешающая способность на низких уровнях пиков и форма самого пика. Именно первый фактор определяет величину ошибок, связанных с вкладом крыла большого пика в соседние.

Для МИ-1330 эта ошибка характеризуется следующими данными: при измерениях изотопного состава Ar вклад крыла пика ^{40}Ar в пик ^{39}Ar не превышает 10^{-4} от высоты пика ^{40}Ar , а в пик ^{38}Ar — не превышает 10^{-5} (см. рис. 1, б).

Таблица 2

Воспроизводимость измерений малых вариаций изотопного состава

Номер опыта	Величина δ^{13}	Номер опыта	Величина δ^{13}
-------------	------------------------	-------------	------------------------

Асимметрия каналов до опытов $0,013 \pm 0,013$

1	0,748	6	0,750
2	0,747	7	0,735
3	0,744	8	0,749
4	0,749	9	0,768
5	0,735	10	0,759

Асимметрия каналов после опыта — $0,019 \pm 0,014$ Среднее из 10 опытов — $0,784_4$ Стандартная ошибка единичного опыта $0,010\%$

режиме

Стандартные ошибки единичного измерения, %	Среднее	Принятое значение	Систематич. ошибка, %
0,35	0,0407	0,0399	2,0
0,07	0,0408	0,0399	2,3
2	294	295,5	0,51

Ионно-оптические свойства МИ-1330, в сочетании с использованием в приборе прецизионных выходных измерительных устройств и высокой стабильностью электроники обеспечили хорошую воспроизводимость результатов.

В табл. 1 приведены результаты измерений на МИ-1330 ряда изотопных отношений. Изменения велись в динамическом режиме. Как видно из таблицы, даже для аргона, для отношения изотопов $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, равного 295,5, на МИ-1330 было получено значение 294. Ошибка единичного измерения для этого отношения составляла ± 6 или 2%, что заметно больше, чем в случае $^{80}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$, так как отношение распространенностей этих изотопов примерно в 12 раз меньше. Следует обратить внимание на то, что систематическая ошибка МИ-1330 при измерении Ar невелика, особенно если сравнить ее с данными по масс-спектрометру GD-150 фирмы "Varian", где она, составляет 14%. Среднее, хорошо воспроизводящееся (ошибка единичного измерения 0,5%) значение этого отношения в масс-спектрометре GD-150 равно $253 \pm 0,4$ [2].

При двухлучевых измерениях ошибка воспроизводимости еще меньше. При цифровой регистрации с помощью блока измерения отношений ошибка единичного отсчета величины $^{80}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ составляла 0,26%, а ошибка среднего для двадцатисекундной серии из 10 отсчетов — лишь 0,07%.

Естественно, что при измерениях малых вариаций изотопного состава воспроизводимость измерений значительно лучше, чем при обычных измерениях. В табл. 2 приведены результаты 10 опытов по измерениям ^{13}C , проведенным в течение одного дня на МИ-1330. В каждом опыте производилось по 10 переключений "образец-стандарт" и "стандарт — образец", после каждого переключения регистрировалось на ленте цифropечатающего устройства по 10 отсчетов, из которых первые три отбрасывались.

Аналогичные серии опытов по измерениям ^{34}S проводились для искусственной смеси изотопов с небольшим смещением относительно "нулевой" серы. Здесь для величины смещения было получено значение 1,575% при величине стандартной ошибки единичного опыта 0,019%.

Таблица 3

Результаты измерений изотопных отношений и содержания радиогенного аргона в стандартной пробе 1/65 ("Азия")

Дата	Навеска, г	Измеренные изотопные отношения		^{40}Ar рад., нг/г
		$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	
16.XI	0,1015	0,000851	0,15786	80,50
		861	15851	
		856	15820	
		853	15862	
		Ср. 0,000855 ± 0,000004*	0,15830 ± 0,00034*	
17.XI	0,1005	0,000862	0,16035	80,04
17.XI	0,1023	0,001028	0,14582	81,17
		1028	14618	
		1030	14627	
		1025	14619	
		Ср. 0,001028 ± 0,000002	0,14612 ± 0,00020	
18.XI	0,1041	0,001274	0,13720	76,00
		1267	13612	
		1265	13632	
		Ср. 0,001269 ± 0,000006	0,13655 ± 0,00057	
		18.XI	0,1522	
22.XI	0,1509	0,000568	0,11736	81,38
		563	11723	
		568	11742	
		566	11748	
		Ср. 0,000566 ± 0,000003	0,11737 ± 0,00011	
22.XI	0,1534	0,000713	0,11563	77,08
		711	11550	
		719	11546	
		Ср. 0,000714 ± 0,000004	0,11553 ± 0,00009	

Таблица 3 (окончание)

Дата	Навеска, г	Измеренные изотопные отношения		^{40}Ar рад., нг/г
		$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	
11.I	0,1594	0,001444	0,07767	79,91
		1455	7784	
		1449	7774	
		Ср. 0,001449 ± 0,000006	0,07775 ± 0,00008	
		12.I	0,1031	
1787	10074			
1794	10080			
0,001785 ± 0,000006	0,10071 ± 0,00012			
Среднее				79,35 ± 1,80 ¹

¹Ошибка единичного измерения

Приведенные выше параметры масс-спектрометра МИ-1330 давали основания считать, что применение его в К-Аг геохронологии должно обеспечить существенное повышение уровня этих исследований по сравнению с тем, что позволяли масс-спектрометры МИ-1305 и МИ-1309. Нами было проведено несколько серий опытов в этом направлении. В них велись измерения содержания радиогенного Аг в микронавесках (100–150 мг) стандартного образца 1/65. Конечно, такая методика имеет тот недостаток, что на ошибки масс-спектрометра накладываются ошибки, источником которых является аппаратура для выделения аргона из образца и случайные ошибки системы дозирования трасера. В то же время эта методика лучше отвечает реальным условиям, существующим в геохронологии, и достаточно наглядно демонстрирует возможности МИ-1330 при таком его применении.

Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Измерения ионных токов ^{40}Ag велись с помощью электрометрического усилителя с $R_{\text{вх}} = 3,3 \cdot 10^{11}$ Ом. Измерения ионного тока ^{36}Ag велись с помощью ВЭУ-1. Относительная калибровка обоих каналов производилась путем перевода ионного луча с коллектора на умножитель и обратно. Напряжение на ВЭУ-1 и величина стоящего после него выходного сопротивления подбирались такими, чтобы чувствительность канала с ВЭУ (выраженная в вольтах на выходе) примерно в 5–8 раз превышала чувствительность канала с электрометром.

Как показали опыты, при увеличении тока эмиссии фоны возрастают быстрее, чем возрастают ионные токи, поэтому измерения велись при пониженном значении тока эмиссии катода порядка 0,2–0,3 мА.

Как видно из приведенных результатов, количества радиогенного аргона порядка 10 нг измеряются на масс-спектрометре МИ-1330 с ошибкой единичного опыта порядка 2%. Вероятно, прибор МИ-1330 позволяет снизить этот предел до 1–2 нг, а возможно и ниже. В основном этот предел определяется величиной относительной примеси воздушного аргона в аргоновой установке.

Другой круг задач К-Аг геохронологии, предъявляющий высокие требования к параметрам применяемого масс-спектрометра, связан с методикой $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$. Как правило, в этом случае применяются навески образца порядка 50–200 мг, с тем чтобы уровень остаточной радиации был достаточно мал и позволял бы вести работу в обычной, не специально оборудованной лаборатории. Обычно методика $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$ используется для изучения возможных потерь радиогенного аргона и поэтому чаще всего применяется для образцов не моложе палеозоя, т.е. содержащих не менее 100 нг/г радиогенного аргона. Измерение таких содержаний, даже в навеске в 100–200 мг, не представляет трудностей. Другое дело – измерения по методике $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$ в режиме "ступенчатого" выделения. Отдельные температурные ступени, особенно на начальных и конечных стадиях выделения, составляют лишь 1–2% от общего содержания Аг. Поэтому из-

мерения изотопного состава аргона, выделившегося на таких ступеньках, из-за малого количества газа сопряжены с такими же трудностями, как и измерения на предельно молодых (1 млн. лет и менее) образцах. Приведенные в табл. 3 данные достаточно определенно говорят о пригодности МИ-1330 для проведения подобных измерений.

Вторая особенность измерений по методике $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - необходимость точного измерения пика ^{39}Ar , обычно в 10-100 раз меньшего, чем пик ^{40}Ar , и расположенного рядом. Это приводит к требованию, чтобы вклад "крыла" пика ^{40}Ar в величину пика ^{39}Ar составлял не более $(1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ при нормальной чувствительности прибора (т.е. без какого-то специального сужения щелей и т.д.). Приведенные на рис. 6 записи масс-спектра убедительно говорят о том, что масс-спектрометр МИ-1330 полностью удовлетворяет этим требованиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проспект на масс-спектрометр МИ-1330; тип.зак. 2751 т-09507. Л.: "Наука, 1976.
2. Смелов С.Б., Виноградов В.И. Изотопный состав аргона в газах Исландии. - В кн.: Актуальные вопросы современной геохронологии. М.: Наука, 1976.

Н. И. Сердюк, И. Л. Кудрявцев, В. А. Троицкий,
И. В. Чернышев

РЕГИСТРАЦИЯ МНОГОИЗОТОПНЫХ МАСС-СПЕКТРОВ С ВЫВОДОМ ДАННЫХ НА ПЕРФОЛЕНТУ

Для точного изотопного анализа необходимо: а) за возможно более короткое время получить достаточную статистику отсчетов на каждом пике, многократно повторить измерения спектров; б) произвести математическую обработку данных, наиболее сложной частью которой являются коррекция амплитуд пиков на изменение ионного тока во времени (т.е. приведение их к одному времени отсчета), вычисление изотопных распространенностей (отношений) и "очистка" результата анализа от нестационарных выбросов.

С появлением в изотопной масс-спектрометрии регистрирующих систем с выводом данных в цифровом виде [1, 2] произошел серьезный качественный скачок в повышении точности анализа. Цифровые системы решали обычно только первую половину указанной выше задачи. Обработка результатов, которая в условиях цифровых измерений, с одной стороны, становится весьма трудоемкой, а с другой стороны, превращается в фактор, определяющий и точность конечных результатов, как известно, требует применения ЭВМ.

В новейших типах твердофазных приборов [3 - 5] эта задача решается стыковой масс-спектрометром с работающей с ним в линию дешевой, узко специализированной ЭВМ. Большинство находящихся в эксплуатации масс-спектрометров не имеет собственной ЭВМ, поэтому важное практическое значение приобретает системы, обеспечивающие автономную регистрацию данных масс-спектрометра на магнитной ленте или перфоленке [6], с возможностью их последующего ввода в достаточно универсальную ЭВМ. Реализация таких систем [7] была крайне осложнена необходимостью разработки специального преобразователя кода для управления работой перфоратора.

Мы поставили перед собой задачу, максимально используя стандартные устройства, автоматизировать регистрацию многоизотопных масс-спектров и обеспечить вывод информации как в цифровой форме, так и на перфоленке. Работа была проведена для твердофазного варианта масс-спектрометра МИ-1311.

Блок-схема системы регистрации показана на рис. 1. Она позволяет автоматически сканировать положения центров пяти изотопов при измерениях однолучевым методом со скоростью до 12 пиков в минуту. В нее входят: цифровой вольтметр (класс точности 0,01%) с цифрпечатающим механизмом, блок управления работой перфоратора, ленточный перфаратор, блок индикации номера спектра и командное устройство, которое обеспечивает автоматическую работу всей системы.

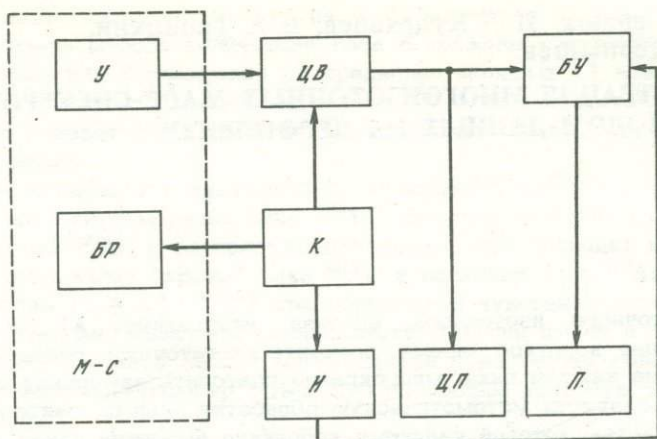


Рис. 1. Блок-схема автоматической системы регистрации
 У-усилитель постоянного тока, ЦВ - цифровой вольтметр TR-6515, БУ-блок управления перфоратором, БР - блок регулировки тока электромагнита, К - командное устройство, МС - масс-спектрометр МИ-1311, И - индикация номера спектра, ЦП - цифрочитающий механизм TR-6192, П - перфоратор ленточный ПЛ-150

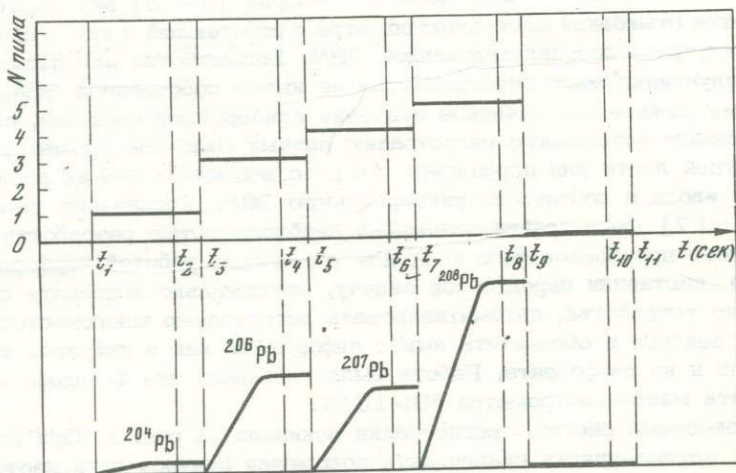


Рис. 2. Диаграмма автоматического переключения каналов при измерении изотопного состава. В нижней части диаграммы уровень ступеней качественно отвечает соотношению амплитуд изотопных пиков

Командное устройство осуществляет дискретную развертку масс-спектра коммутацией опорного напряжения в блоке управления током электромагнита масс-спектрометра, выдает сигналы на изменение ионного тока и на счетчик номера спектра. Командное устройство работает циклически. Один цикл, с выключенным вторым каналом, представлен диаграммой на рис. 2 для масс-спектра обыкновенного свинца. После регистрации последнего, пятого пика, который отвечает изотопу свинца ^{208}Pb , измеряется "нуль" усилителя постоянного тока (УПТ). Затем, начиная с включения первого пика (^{204}Pb), цикл измерений повторяется. Время регистрации каждого пика разбито на два интервала: время установления и время измерения. Наименьшее время установления $t_1 - t_2$ составляет около 5 с. Оно выбрано на основании экспериментальных данных с таким расчетом, чтобы в системе прекратились все нестационарные процессы, связанные с изменением поля электромагнита и обусловленные конечными значениями постоянных времени заряда элементов регистрации. Время установления может меняться оператором в зависимости от соотношения амплитуд измеряемых пиков и требуемой точности анализа. Время измерения $t_2 - t_3$ - это время, в течение которого происходит накопление отсчетов значений интенсивности пика. Максимальное количество отсчетов на одном пике равно 10.

Функциональная схема командного устройства приведена на рис. 3. Пересчетная схема здесь выполнена на декатроне D_1 , а коммутаторная - на D_2 . В зависимости от состояния триггера T_1 проходят импульсы через схему совпадения Sp_1 или Sp_2 соответственно от генераторов G_1 или G_2 . Запуск генератора G_2 осуществляется триггером. Генератором G_1 можно задавать интервал времени между отсчетами пиковых значений (0,5; 1; 1,5 с) с помощью переключателя Pg_1 , а генератором G_2 задается время на пике (5; 10; 15; 20 с) в зависимости от положения переключателя Pg_2 .

Высоковольтные импульсы, запускающие декактрон D_1 , формируются схемой Φ_1 . Если импульсы на формирователь проходят через Sp_1 (эти же импульсы используются в качестве запускающих вольтметр), то после последнего отсчета значения интенсивности на пике происходит переборс триггера T_1 в другое устойчивое состояние, и тем самым подается сигнал через схему мультивибратора M на вход формирователя Φ_2 , высоковольтный импульс которого переводит разряд декактрона D_2 на следующий катод. Количество отсчетов на пике от 1 до 10 устанавливается переключателям P_1 . Блоками Φ_{11} , Φ_{12} , Φ_{21} , Φ_{22} являются электронные схемы мультивибраторов, которые формируют импульсы нужной длительности для управления работой триггеров T_1 и T_2 из выходных сигналов декактронов. В катодных цепях декактрона D_2 использованы исполнительные реле (типа РР-5), включающие нужный пик. Это достигается параллельным подключением проволочного резистора резистору "Точно" в блоке управления током электромагнита.

Если следующий пик должен быть выключен, то сигнал через соответствующий включенный тумблер $Vk_1 - Vk_5$, подается в блок M ,

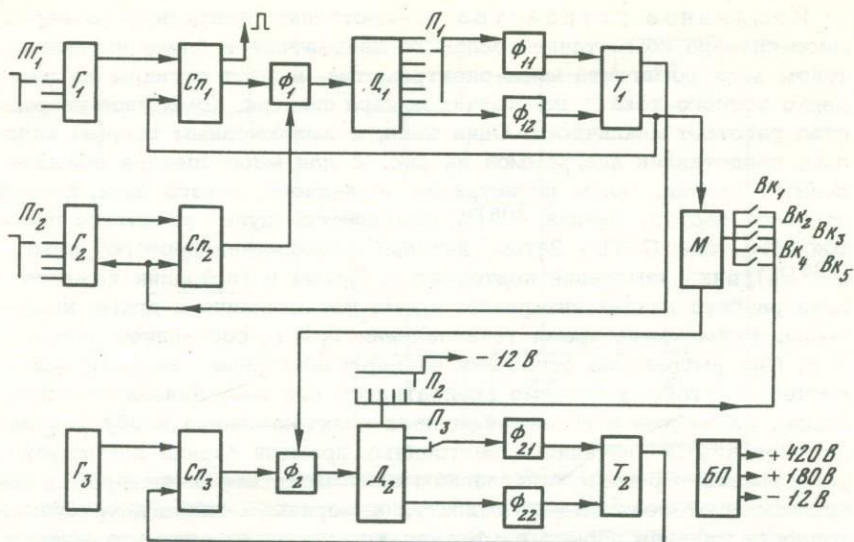


Рис. 3. Функциональная схема командного устройства

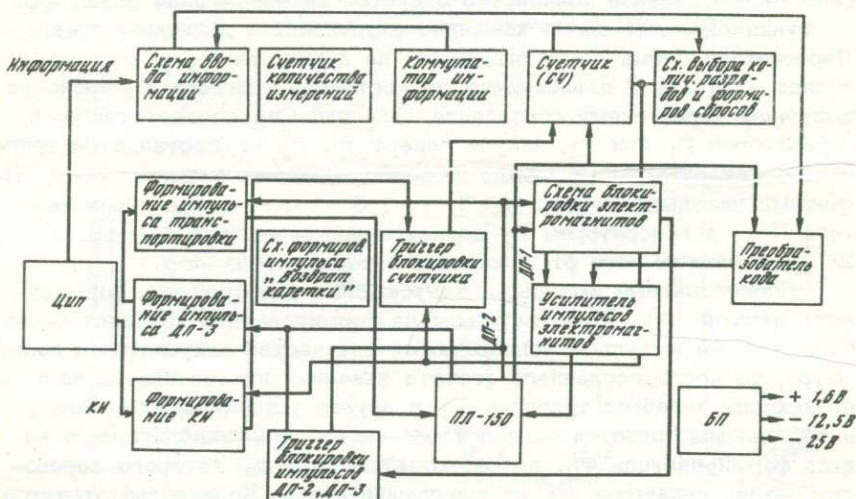


Рис. 4. Функциональная схема блока управления перфоратором

в котором формируется импульс нужной длительности, и далее формирователь Φ_2 переводит разряд декатрона на следующий катод. Для получения отсчетов "нуля" УПТ включают тумблер Π_3 . Цикл работы командного устройства тем самым увеличивается на одну декаду и контакты специального реле выключают луч в блоке высокого напряжения. По окончании цикла триггер T_2 открывает схему совпадения Cn_3 и импульсы от генератора G_3 за короткое вре-

мя (1 мс) переводят разряд декатрона на включение первого пика. На этом один цикл работы командного устройства заканчивается.

Предусмотрено два режима работы: ручной и автоматический. Ручной режим работы используется для предварительной точной регулировки на максимум интенсивности каждого пика. Это осуществляется последовательным включением исполнительных реле переключателем Π_2 .

Конструктивно командное устройство выполнено в виде двух блоков. В одном размещены исполнительные реле, элементы для точной настройки на максимум пика, выключатели пиков $Vk_1 - Vk_5$ и индикаторы номера пика. В другом находится вся электронная часть с питающим устройством. На переднюю панель этого блока выведены переключатели режима работы Π_1, Π_2 и переключатель Π_2 .

Блок управления работой перфоратора ПЛ-150 был разработан на основе схемы транскриптора Ф595 с использованием его элементов. После введенных изменений, коснувшихся в основном блока автоматики транскриптора, он стал пригоден для управления работой перфоратора ПЛ-150 с максимальной скоростью перфорирования 150 строк в секунду. Информация об интенсивности пика наносится на ленту в последовательном двоично-десятичном коде, туда же поступают данные номера опыта, пика и шкалы вольтметра. Таким образом, результат одного измерения получается в виде 10 перфорированных строк.

Функциональная схема транскриптора после внесенных изменений показана на рис. 4. Расположение блоков здесь такое же, как и в первоначальном варианте транскриптора, но взаимосвязь и выполняемые функции некоторых блоков изменены. Этот вариант транскриптора работает следующим образом. При поступлении импульса "Конец измерения" (КИ) от цифрового измерительного прибора (ЦИП) на формирователь срабатывает триггер блокировки счетчика и дает разрешение на прохождение синхроимпульса от датчика перфоратора ДП-1. Счетчик, сосчитав первый синхроимпульс, с помощью коммутатора информации подключает информацию 1-го разряда. Цифровая информация в двоично-десятичном коде поступает на преобразователь кода, который теперь служит просто как переносчик информации к усилителям импульсов кодовых электромагнитов. Одновременно первый синхроимпульс снимает блокировку импульсов от ДП-2 и ДП-3.

Поступивший через 3-3,5 мс импульс от ДП-2 снимает блокировку с усилителей кодовых электромагнитов. Происходит пробивка отверстий только теми электромагнитами, на входы которых подан потенциал из узла преобразователя кода, открывающий оконечный усилитель. Сформированный триггером импульс от ДП-3 поступает в схему формирования импульса транспортировки лент, тем самым менее чем через 0,2 мс срабатывает электромагнит транспортировки лент. Через 3,5-4 мс от импульса с датчика ДП-2 проходит второй синхроимпульс от ДП-1. Он блокирует усилители импульсов

электромагнитов и подключает информацию 2-го разряда. Следующий импульс от ДП-2 формирует задний фронт импульса транспортного электромагнита и снимает блокировку с усилителей импульсов кодовых электромагнитов. Таким образом, поступающие импульсы от ДП-1, ДП-2 и ДП-3 формируют в нужной последовательности сигналы на кодовые электромагниты и электромагнит транспортировки ленты.

В схему транскриптора введена кнопка, с помощью которой осуществляется прогон ленты, когда происходит пробивка только транспортной дорожки.

Блок индикации номера спектра выполнен на базе счетчика номера измерения транскриптора. В качестве цифровых индикаторных ламп использованы ИН-14. Цифровые ключи собраны на двух транзисторах. МП26А и КТ601А. С помощью блока индикации номера спектра можно задать количество спектров от 1 до 99 с тем, чтобы после получения нужного объема информации, произошло автоматическое отключение системы регистрации.

Вывод на перфоленту в описанной системе может дублироваться или заменяться регистрацией данных в цифровом виде на ленте.

Результаты измерений масс-спектров, нанесенные на перфоленту, могут использоваться с любой ЭВМ, в которой имеется соответствующее устройство ввода. В рассмотренной выше автоматической системе регистрации кодирование данных было осуществлено в расчете на дальнейшую обработку их на спектроаналитическом вычислителе "Роса-1" [8], в котором имеется набор прошитых программ обработки масс-спектров. Эти программы обеспечивают: а) коррекцию результатов на изменение ионного тока во времени с использованием трех видов интерполяции — линейной, квадратичной или кубической, б) вычитание изотопных отношений и статистическую обработку этих результатов, в) вывод окончательных и промежуточных данных в цифровой форме.

Разработанная система регистрации эксплуатировалась в составе масс-спектрометра МИ-1311 в течение года. Перфоленты обрабатывались на спектроаналитическом вычислителе "Роса-1". Анализировались свинец и уран различного изотопного состава: свинец, выделенный из радиоактивных минералов, изотопные смеси "образец + трасер" при определении общих содержаний свинца и урана методом изотопного разбавления, обыкновенный свинец. Соотношение амплитуд регистрировавшихся пиков в масс-спектрах составляло от 1 до 50^1 . В ходе анализа регистрировалось от 20 до 45 масс-спектров. Случайная погрешность среднего результата изотопного анализа, оцененная для 95% доверительного уровня (2σ), лежала в пределах 0,07–0,02% отн.

¹ Малые пики ^{204}Pb при анализе радиогенного свинца измерялись относительно пиков ^{206}Pb на ленте потенциометра КСП-4.

Применение описанной системы регистрации позволяет легко варьировать и подбирать нужный режим измерений, увеличивает объем получаемый с помощью масс-спектрометра информации и открывает возможности для проведения корректной и быстрой обработки данных, снимаемых в условиях различного характера спада (роста) и флуктуаций интенсивности ионного тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Есиков А.Д. Некоторые вопросы определения изотопного состава рудного свинца на масс-спектрометре МИ-1301, - В кн.: Методические вопросы изотопной геологии, М.: Наука, 1965.
2. Чернышев И.В., Шанин Л.Л., Маланьин Б.К. Агапова А.А. - Изотопный анализ с применением поверхностной ионизации, системы дискретной цифровой регистрации масс-спектров и обчетом данных на ЭВМ. - В кн.: Материалы I Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии, Л., 1972.
3. Рекламный проспект фирмы "Самеса" (Франция) на масс-спектрометре TSN-206SA. 1976.
4. Рекламный проспект фирмы "Вариан" (США-ФРГ) на масс-спектрометре ТН-5. 1975.
5. Павленко В.А., Шутов М.Д., Галль Р.Н. и др. Предварительные результаты исследования основных аналитических характеристик масс-спектрометра МИ-1320. - В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума по стабильным изотопам в геохимии, М., 1976.
6. Wasserburg G.J., Papanastassjou D.A., Nenow E.V., Bauman C.A. A Programmable Magnetic Field Mass Spectrometer with On-Line Data Processing. - Rev. Sci. Instr., 1969, 40, N 2, 288-295.
7. Самсонов С.П., Горохов И.М. Система автоматической регистрации масс-спектрометрических измерений на перфоленте. - ПТЭ, 1971, № 3.
8. Рекламный проспект на спектроаналитический вычислитель "Роса-1". 1974.

КОРРЕКЦИЯ АМПЛИТУД МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ПИКОВ НА ФОН РАССЕЯННЫХ ИОНОВ

В статических магнитных масс-спектрометрах наряду с aberrациями, уширяющими изображение ионного луча и ограничивающими разрешающую способность приборов, действует ряд факторов, которые приводят к образованию фона рассеяния (ФР) или так называемых "хвостов" пиков. ФР формируется из ионов, испытавших значительные отклонения от траектории соответствующего ионного луча, и поэтому в масс-спектрах ФР, как правило, обнаруживается на низких уровнях интенсивности в виде полого спадающих "хвостов". В практике изотопных исследований уровень ФР оценивается на расстоянии $1/250 - 1/400$ единицы $\Delta M/M$ от масс-спектральной линии преобладающего изотопа.

ФР всегда в той или иной степени искажает амплитуды масс-спектральных пиков и поэтому является одним из источников погрешностей их измерения. В ряде случаев эти погрешности можно не учитывать. Однако, при высоких требованиях к точности конечного результата анализа, как, например, в прецизионном изотопном анализе и определении содержаний малораспространенных изотопов, вклад ФР оказывается существенным.

По отношению к результатам анализов, произведенных на конкретном масс-спектрометре по определенной методике, погрешности, связанные с ФР, носят в основном систематический характер и становятся все более заметными на фоне снижающихся случайных погрешностей измерений. Поэтому проблему ФР в масс-спектральном изотопном анализе можно считать сейчас весьма актуальной.

Радикальный путь борьбы с этим источником погрешностей заключается в снижении ФР путем усовершенствования конструкции аналитической части масс-спектрометра. Другим независимым путем является поиск методических приемов, ведущих к минимализации уровня ФР в ходе анализа, и способов корректирования измеряемых амплитуд на ФР.

Целью настоящей работы было нахождение удобного для практического применения метода корректирования амплитуд масс-спектральных пиков с учетом характера распределения ФР в данном конкретном опыте (анализе). Необходимость такой постановки задачи определяется прежде всего тем, что уровень ФР в масс-спектре зависит от ряда факторов, и как показывает практика, значительно изменяется от опыта к опыту. В то же время взаимное наложение хвостов пиков нескольких изотопов приводит к довольно

сложной картине искажения их амплитуд, и графические способы, которыми иногда пользуются при введении поправок, могут содержать в себе источник ошибок. Необходимо также, чтобы по своей трудоемкости методика корректирования была оправданной с точки зрения достигаемого улучшения результата изотопного анализа.

Экспериментальная часть. Работа основана на данных, полученных на масс-спектрометре МИ-1311 в ходе его эксплуатации как прибора для изотопного анализа образцов в твердой фазе. ФР регистрировали при непрерывной развертке масс-спектра на самопишущем автопотенциометре КСП-4 и параллельно на цифropечатающем вольтметре TR-6515 класса 0,01%. Запись проводили на самых чувствительных шкалах этих приборов. Сравнение результатов, получаемых с помощью автопотенциометра и цифрового вольтметра, показало их идентичность в пределах флуктуации величины ФР. Для получения благоприятного соотношения сигнал/шум при регистрации малых выходных напряжений в качестве детектора ионов использовался электронный умножитель ВЭУ-1Б "Кумач", к выходу которого был подключен электрометрический усилитель с измерительным резистором $R_{изм} = 10^8 \text{ Ом}$. Чувствительность измерительного тракта и его динамический диапазон были достаточными для уверенного измерения ФР на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ и выше (по отношению к интенсивности пика преобладающего изотопа).

Результаты и их обсуждение. Форму оснoвания пиков, отражающую распределение ФР, регистрировали в ходе многочисленных серийных изотопных анализов свинца и урана. Специально распределение ФР изучалось на "моноиотопах" свинца (96% ^{208}Pb) и урана (99,3% ^{238}U) (рис. 1). С приближением, достаточным для данной задачи, можно считать, что ФР в таких масс-спектрах определяется только одним преобладающим изотопом. В различных точках масс-спектров свинца и урана были сняты зависимости величины ФР (i^+) от интенсивности преобладающего пика (I^+). Данные этой зависимости для "моноиотопа" урана в виде графика изображены на рис. 2, а. Из графика видно, что экспериментальные точки, полученные в одном опыте для различных ΔM , образуют прямые линии, что свидетельствует о пропорциональности ФР (i^+) величине ионного тока (I^+). Аналогичная картина наблюдается и для изотопов свинца. Данные, представленные на рис. 2, б, характеризуют колебания уровня ФР от опыта к опыту. На этом графике показано распределение ФР для пиков изотопов ^{238}U и ^{208}Pb одной и той же интенсивности.

Эти данные позволяют сделать следующие заключения важные, для построения метода коррекции на ФР: 1) постоянный фон (при выключенном ионном луче) не существен и можно считать, что в сложном масс-спектре ФР определяется интенсивностью составляющих его линий изотопов; 2) в многоизотопном масс-спектре ФР, создаваемый отдельными изотопами, пропорционален интенсивности линий этих изотопов; 3) коррекция на ФР должна основываться на распределении ФР, зарегистрированного в данном конкретном опыте.

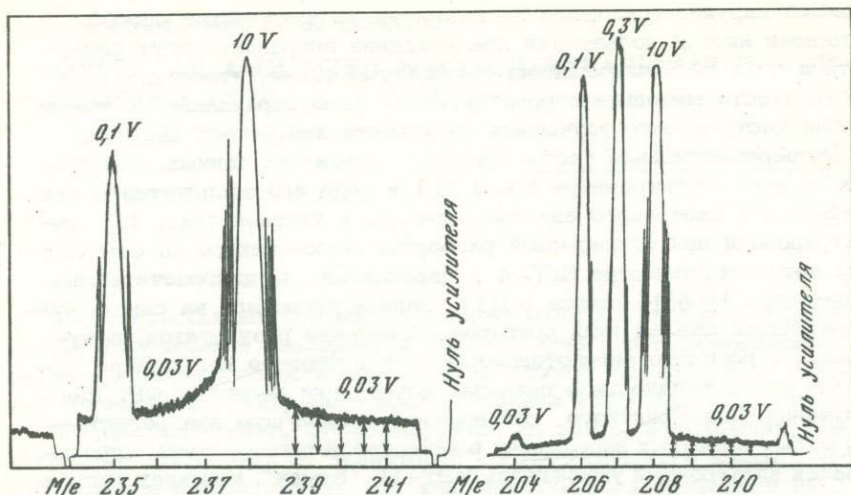


Рис. 1. Масс-спектрограммы "моноизотопов" U и Рb

Стрелками отмечены точки масс-спектра, в которых снималась зависимость уровня фона рассеяния от интенсивности основной линии

В результате обработки многочисленных масс-спектрограмм было установлено, что распределение ФР хорошо аппроксимируется уравнением гиперболы

$$y = a + \frac{b}{x}, \quad (1)$$

где x - расстояние от оси пика, выраженное в массовых единицах ΔM ; a и b - параметры гиперболы.

На рис. 2, в показано отклонение экспериментальных точек от гиперболы, рассчитанной методом наименьших квадратов на основании данных измерения ФР в пяти точках масс-спектра. Это отклонение не превышает 0,1 мВ, что отвечает погрешности измерения уровня ФР. На этом же графике показаны теоретические кривые распределения ФР, полученные из уравнения, выведенного М. Менатом [1]. М. Менатом полагал, что причиной возникновения ФР являются упругие столкновения ионов с молекулами остаточного газа. В уравнении, полученном этим автором, ФР выражен через величину давления в камере анализатора, интенсивность рассеиваемой линии и ряд констант. Теоретические кривые на рис. 4 рассчитаны для условий, характерных для наших экспериментов на масс-спектрометре МИ-1311: давления $1 \cdot 10^{-7}$ торр и интенсивностей рассеиваемой линии преобладающего изотопа 7 и 10 В. Характер теоретических кривых и кривых, полученных экспериментальным путем, резко различен. Вероятно, это связано с тем, что часть ионов испытывает неупругое взаимодействие с молекулами остаточного газа или с действием принципиально иных факторов рассеяния [2-6]. Так,

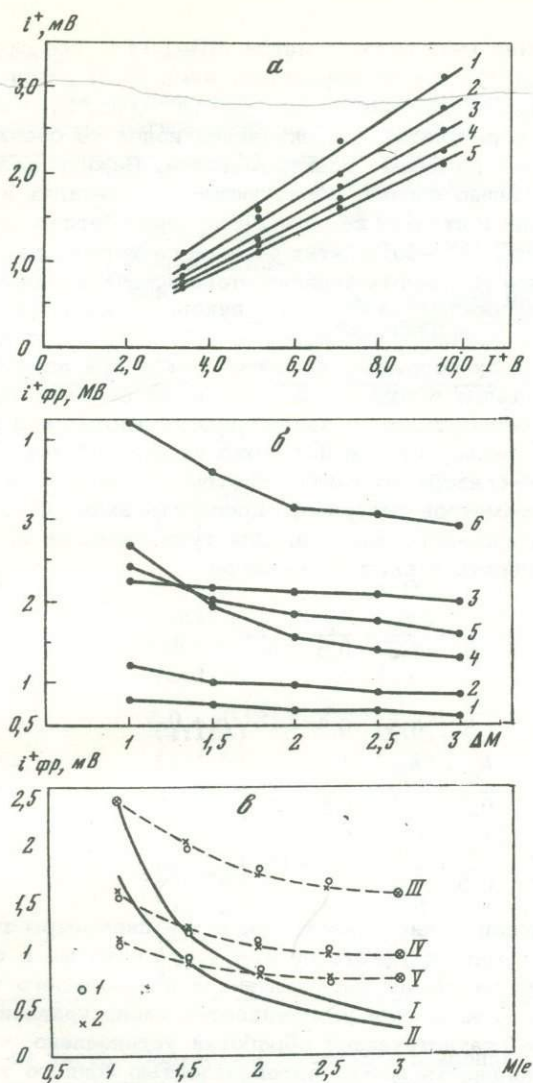


Рис. 2. Пример зависимости уровня фона рассеяния в масс-спектре от интенсивности рассеиваемой линии ^{238}U и различных расстояниях (ΔM) от нее

$a - \Delta M: 1 - 1,0; 2 - 1,5; 3 - 2,0; 4 - 2,5; 5 - 3,0; б -$ кривые распределения фона рассеяния линий преобладающих изотопов в масс-спектрах Pb (1-3) и U (4-6). Интенсивность рассеиваемых линий 7В; в - теоретические и реальные кривые распределения фона рассеяния в масс-спектре U.

I, II - кривые, построенные согласно уравнению из работы [1]; III, IV, V - экспериментальные кривые, соответственно, для интенсивности рассеиваемой линии 7, 5 и 3; 1 - результаты прямых измерений, 2 - значения, полученные интерполяционным методом наименьших квадратов

например, в случае масс-спектрометра МИ-1311, где отсутствует фокусировка ионного луча по вертикали, нами было установлено, что пологая, медленно опадающая часть "хвоста" (рис. 2, в) обязана рассеянию луча в результате столкновения ионов со стенками камеры, параллельными полюсам электромагнита. Важную роль играют также полупроводящие пленки, образующиеся на деталях источника ионов, диафрагмах и стенках камеры. Лишь систематическая механическая и химическая обработка этих деталей позволяет, как показал опыт, существенно уменьшить влияние этого источника ошибок.

Методика коррекции амплитуд пиков. Рассмотренные выше результаты изучения распределения ФР позволяют предложить следующую методику коррекции амплитуд пиков при изотопном анализе. Задача состояла в том, чтобы исходя из величин "провалов" между пиками соизмеримых по интенсивности изотопов и используя гиперболическое распределение ФР, создаваемое каждым изотопом, для любого масс-спектра составить систему уравнений, и решив ее относительно параметров гипербол, определить вклад ФР, вносимый в амплитуду пика каждого изотопа. Для трех изотопов систему уравнений можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 a_{\alpha} + a_{\beta} + a_{\gamma} + \frac{b_{\alpha}}{2,5} + \frac{b_{\beta}}{1,5} + \frac{b_{\gamma}}{0,5} &= (\Sigma i)_{\gamma} + 0,5, \\
 a_{\alpha} + a_{\beta} + a'_{\gamma} + \frac{b_{\alpha}}{1,5} + \frac{b_{\beta}}{0,5} + \frac{b_{\gamma}}{0,5} &= (\Sigma i)_{\beta} + 0,5, \\
 a_{\alpha} + a'_{\beta} + a'_{\gamma} + \frac{b_{\alpha}}{0,5} + \frac{b'_{\beta}}{0,5} + \frac{b'_{\gamma}}{1,5} &= (\Sigma i)_{\alpha} + 0,5, \\
 a'_{\alpha} + a'_{\beta} + a'_{\gamma} + \frac{b'_{\alpha}}{0,5} + \frac{b'_{\beta}}{1,5} + \frac{b'_{\gamma}}{2,5} &= (\Sigma i)_{\alpha} - 0,5,
 \end{aligned} \tag{2}$$

где α, β, γ - массовые числа изотопов, a, b - параметры гипербол в сторону тяжелых масс от изотопов $\alpha, \beta, \gamma, a', b'$ - то же в сторону легких масс. Задача может быть решена и для большего числа изотопов, однако в этом случае увеличивается число уравнений.

В результате статистической обработки установлено, что существует пропорциональность между интенсивностью ионного тока и параметрами гипербол

$$\begin{aligned}
 \frac{I_{\gamma}^{+}}{I_{\alpha}^{+}} &= \frac{a_{\gamma}}{a_{\alpha}} = \frac{b_{\gamma}}{b_{\alpha}} = m, \\
 \frac{I_{\gamma}^{+}}{I_{\beta}^{+}} &= \frac{a_{\gamma}}{a_{\beta}} = \frac{b_{\gamma}}{b_{\beta}} = n,
 \end{aligned} \tag{3}$$

где m, n - измеряемые на масс-спектрометре изотопные отношения.

Подстановкой выражения (3) в (2) составляется новая система уравнений, в которой по сравнению с системой (2) изменяется

Таблица 1

Максимальные погрешности изотопных анализов, вносимых ФР при различных соотношениях амплитуд пиков

Уровень разрешения	Соотношение амплитуд пиков	Максимальные погрешности (% отн.)	
		Без поправки на разрешение	При графическом способе введения поправки
1·10 ⁻⁴	(1:1:2)	0,010	0,002
	(1:1:5)	0,03	0,06
	(1:1:10)	0,07	0,007
	(5:1:5)	0,06	0,008
3·10 ⁻⁴	(1:1:2)	0,025	0,007
	(1:1:5)	0,10	0,02
	(1:1:10)	0,20	0,03
	(5:1:5)	0,10	0,01
6·10 ⁻⁴	(1:1:2)	0,05	0,01
	(1:1:5)	0,20	0,04
	(1:1:10)	0,50	0,05
	(5:1:5)	0,20	0,02
1·10 ⁻³	(1:1:2)	0,08	0,02
	(1:1:5)	0,30	0,07
	(1:1:10)	0,80	0,08
	(5:1:5)	0,40	0,04

только левая часть. Полученная система уравнений легко решается относительно параметров $a_\gamma, b_\gamma, a'_\gamma$ и b'_γ , по которым и определяется вклад ФР, содержащийся в амплитуде каждого изотопа. Величина ФР под амплитудой каждого пика определяется из следующих соотношений

$$\begin{aligned}
 (\Sigma i)_\gamma &= \frac{2a_\gamma(m+n) + b_\gamma(2m+n)}{2mn}, \\
 (\Sigma i)_\beta &= \frac{m(a'_\gamma + b'_\gamma) + a_\gamma + b_\gamma}{m}, \\
 (\Sigma i)_\alpha &= \frac{2a'_\gamma(n+1) + b'_\gamma(n+2)}{2n}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Таблица 2

Реальные погрешности изотопного анализа, вносимые ФР*

№ опыта	Уровень разрешения	Измеренное отношение	Рассчитанное графическим способом
762	$6 \cdot 10^{-4}$	$\frac{206}{208} = 3,2906$	3,2924
		$\frac{206}{207} = 5,6058$	5,6191
771	$3 \cdot 10^{-4}$	$\frac{208}{206} = 1,9160$	1,9163
		$\frac{208}{207} = 2,4609$	2,4618
777	$7 \cdot 10^{-4}$	$\frac{208}{206} = 1,2040$	1,2042
		$\frac{208}{207} = 2,3303$	2,3330
780	$3 \cdot 10^{-4}$	$\frac{206}{208} = 3,3734$	3,3746
		$\frac{206}{207} = 4,6846$	4,6885

* δ_1 - относительная погрешность измеренных изотопных отношений в случае, когда поправка ФР не вводится; δ_2 - относитель-

Для получения конечных результатов изотопных отношений используется формула

$$m^* = m \frac{1 - \frac{(\sum i)_\gamma}{I_\gamma}}{1 - \frac{(\sum i)_\alpha}{I_\alpha}},$$

Рассчитанное пред- лагаемым методом	Степень сим- метричности "хвостов" b/b'	δ_1 , % отн.	δ_2 , % отн.
3,2925	4,0	0,06	0,003
5,6160		0,18	0,06
1,9161	1,18	0,005	0,01
2,4620		0,04	0,01
1,2040	1,05	0,000	0,01
2,3320		0,08	0,05
3,3744	1,25	0,03	0,006
4,6876		0,06	0,02

ная погрешность измеренных изотопных отношений при графическом способе коррекции.

$$n^* = n \frac{1 - \frac{(\sum i)_\gamma}{I_\gamma}}{1 - \frac{(\sum i)_\beta}{I_\beta}},$$

где m^* и n^* - изотопные отношения, исправленные на ФР.

Формулой (5) можно пользоваться и в том случае, когда величина (Σi) определяется графическим способом по провалам между пиками. В предлагаемом варианте эта величина определяется аналитическим путем, причем все расчеты быстро и просто осуществляются на настольной ЭВМ, имеющей программное устройство (например, РС-1001).

Мы провели обработку модельных масс-спектров: с различным соотношением изотопов, различным уровнем ФР и степенью симметричности "хвостов". При этом были оценены погрешности измерения для таких случаев: 1) поправка на ФР не вводится, 2) поправка вводится путем простого вычитания ФР, определяемого графически по уровню провалов между пиками, из амплитуды каждого пика. Результаты этой обработки для симметричных пиков представлены в табл. 1. За истинные результаты изотопных отношений принимались значения, учитывающие реальное гиперболическое распределение ФР.

Как видно из табл. 1, в случае, если поправка на разрешение масс-спектральных линий не вводится, при соотношении амплитуд пиков от 2 до 5 и уровне разрешения $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$, погрешность составляет 0,01-0,4% отн. В случае графической коррекции погрешность значительно уменьшается, однако, при асимметрии "хвостов" она может достигать 0,1% отн.

В качестве иллюстрации применимости предлагаемого способа коррекции приводятся результаты обработки изотопных анализов свинца (табл. 2). Как видно из таблицы, различия в конечных результатах не существенны, если отношение интенсивности пиков составляет менее 2. Если же изотопное отношение больше и выражена явная асимметрия "хвоста", как например в опыте 762, то систематические ошибки становятся соизмеримыми со случайными, и для получения более точного конечного результата анализа необходимо пользоваться предлагаемым способом коррекции, который позволяет в любых случаях свести погрешность, вносимую ФР, до величин порядка 0,02-0,03% отн.

* * *

Учет ФР ионов в масс-спектрах является одним из условий получения достоверных результатов изотопного анализа. К сожалению, в ряде работ, судя по описаниям методик, ФР вообще не учитывается. Применяемый иногда графический способ является простым и в ряде случаев пригодным с точки зрения достигаемой точности измерения изотопных отношений. Предлагаемый в данной работе способ коррекции учитывает функциональную зависимость распределения ФР, создаваемого каждым изотопом, и позволяет эту задачу решить более точно аналитическим путем. Преимущество этого метода особенно ощущается при невысокой разрешающей способности, отвечающей уровню ФР $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$, характерному для приборов с параметрами 3-го класса (МИ-1305, МИ-1311, МИ-1330). Для приборов же более высокого класса, где уровень ФР составляет менее $5 \cdot 10^{-5}$, роль ФР как источника погрешностей изотопного анализа становится значительно меньше, и коррекции могут осуществляться простым графическим путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Menat M. A quantitative study of scattering phenomena in an electromagnetic separator. — Canadian J. of Physics, 1965, 42, N 1, p. 164–191.
2. Самсонов С. П. Дискриминация масс в твердофазном ионном источнике масс-спектрометра. — В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л.: Наука, 1974.
3. Хастед Дж. Физика атомных столкновений. — М.: Мир, 1965.
4. Чернышев И. В., Агапова А. А., Шанин Л. Л. Разработка и применение синтетических изотопных стандартов для масс-спектрометрии. — В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1975.
5. Ghoshal S.N., Dutta N.C., Mitra N.N. Banerjee. On the study of variation of resolving power of 90 Nier type mass spectrometer with pressure. — Indian J. of Physics, 1971, 45, N 5, p. 208–213.
6. Loveless A.S., Russell R.D. A strong-focusing lens for mass spectrometer ion sources. — International J. of mass spectrometry and ion physics, 1969, 3, N 3/4, p. 257–262.

О. Р. Савин, В. В. Захарченко, Н. А. Коваль, Е. Т. Скорина
**О НЕКОТОРЫХ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯХ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МИ-1201**

Масс-спектрометр МИ-1201 предназначен для промышленного контроля изотопных отношений газовых сред. Попутно этот прибор часто используют для решения прецизионных задач в геохимии, геохронологии. Первым успешным опытом применения масс-спектрометра в этих областях науки было проведение измерений малых вариаций изотопного состава серы с погрешностью, не превышающей 0,2% в Геологическом институте АН СССР.

На заводе-изготовителе в процессе серийного выпуска постоянно проводятся работы, позволяющие повысить технические параметры и улучшить эксплуатационные характеристики масс-спектрометров МИ-1201.

Некоторые параметры прибора: номинальная разрешающая способность более 1200 (при рабочей чувствительности по аргону 30 Кл/кг), диапазон массовых чисел от 1 до 3600, уровень "хвостов" $2 \cdot 10^{-6}$ на расстоянии 1/250 м.е.

С 1975 г. в масс-спектрометре используется прогрессивная система стабилизации индукции диспергирующего магнита и программной развертки, практически устраняющая влияние гистерезиса на положение центра пика масс-спектра, повышающая стабильность магнитного поля.

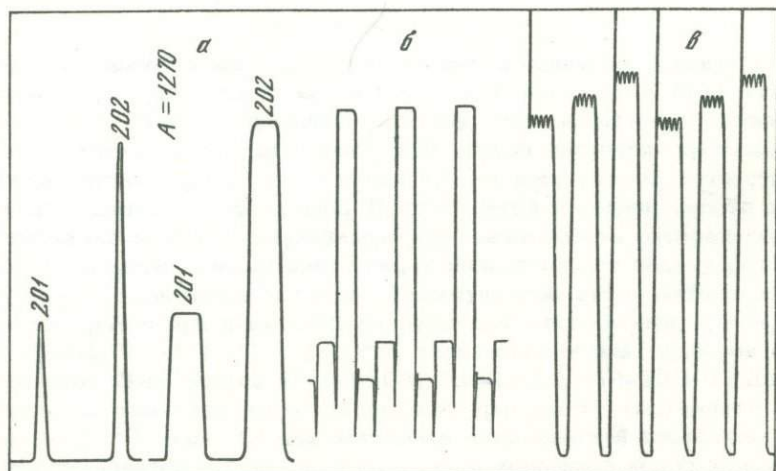


Рис. 1. Режимы разверток (объяснения в тексте)

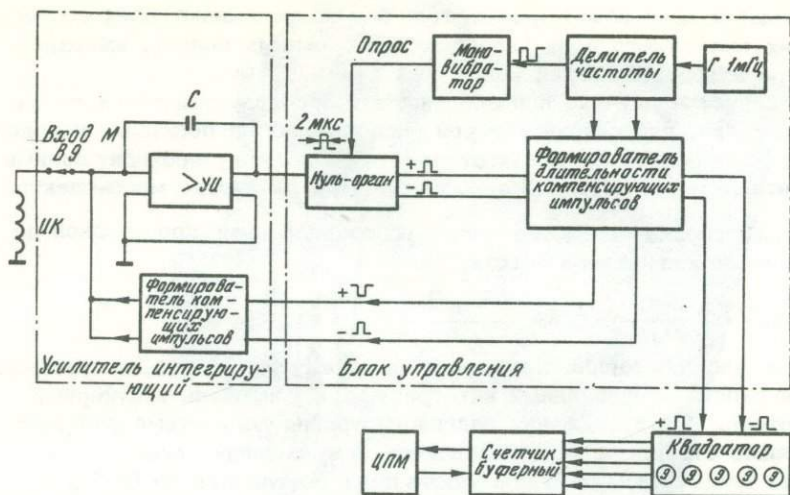


Рис. 2. Схема канала вычисления в цифровой регистрации масс

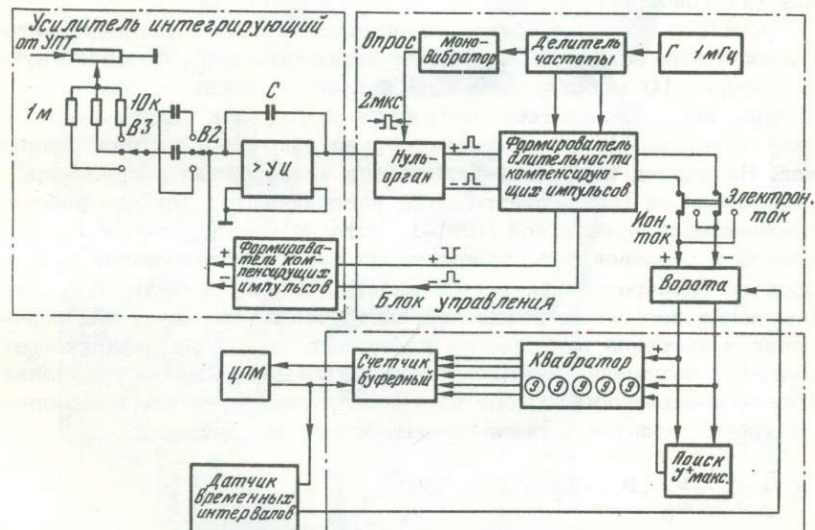


Рис. 3. Схема канала вычисления и цифровой регистрации ионных токов

Проведенные исследования показали, что известные системы определения индукции магнитного поля имеют ряд недостатков. Датчик Холла — нелинейную зависимость сигнала от индукции поля, значительную температурную погрешность; рамка, вращающаяся в изменяемом магнитном поле — сложность, ограниченное быстродействие; устройства, построенные на основе явления ЯМР, — узкополосный сигнал, сменные датчики для широкого диапазона. Локальные датчи-

ки имеют и один общий недостаток: они не учитывают всех составляющих магнитного поля (краевых и рассеянных полей), изменяющих траектории движения ионов.

В качестве датчика в новой системе используется измерительная катушка, две секции которой расположены на полюсных наконечниках электромагнита анализатора. Через катушку проходит полный магнитный поток $\phi(t) = \int_S B(x, y, z) dS$. При развертке масс-спектра на этой катушке создается эдс, пропорциональная производной по времени от магнитного потока,

$$e(t) = -W \frac{d\phi(t)}{dt} = -WS \frac{dB_{cp}(t)}{dt}.$$

Эта эдс постоянно поступает на схему сравнения, в состав которой входят операционный интегрирующий усилитель и буферный усилитель. При достижении заданного уровня поля схема работает в режиме стабилизации. Коэффициент стабилизации такой схемы достигает $K=100\ 000$, а стабильность поля составляет $3 \cdot 10^{-6}$.

Схема позволяет работать по заданной программе, обеспечивающей режимы линейной (*a*) и дискретной (*b*) разверток и сканирования (*с*) (рис. 1).

С помощью программирующего устройства может устанавливаться 11 дискретных значений (зон) поля электромагнита, соответствующих центрам 10 массовых линий и нулевому уровню масс-спектра. В каждой зоне ионный ток интегрируется. Порядок следования зон может быть любым при изменении магнитного поля в одном направлении. На период измерений включается электронный секундомер.

Возможности масс-спектрометра увеличиваются при его работе с многоцелевой приставкой ПРМ-1, которая предназначена для вычисления и цифровой регистрации массовых чисел изотопов, аналого-цифрового преобразования интенсивностей линий масс-спектра, для определения изотопных отношений однолучевым методом, для определения и цифровой регистрации изотопных отношений двухлучевым методом, регистрации внутриприборного времени. Задача получения цифровой информации о массе изотопов, регистрируемых масс-спектрометром, сводится к решению известного уравнения

$$M(t) = \frac{r^2 q}{2Um_0} [B_{эф}(t)]^2 = K [B_{эф}(t)]^2,$$

где $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ кл, $m = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, $U = 1 \div 5$ кВ, $r = 0,2$ м, $B_{эф}(t)$ — эффективное значение магнитной индукции вдоль центральной траектории ионов в момент t .

Схема канала вычисления и цифровой регистрации массы (рис. 2) в качестве датчика использует измерительную катушку канала стабилизации индукции. ЭДС катушки (ИК) интегрируется операционным интегрирующим усилителем (УИ). Такой УИ имеет по крайней мере два фактора повышенной абсолютной погрешности интегрирования: 1) утечки в конденсаторе обратной связи и 2) ограниченность области линейной работы. Поэтому применена дискретная

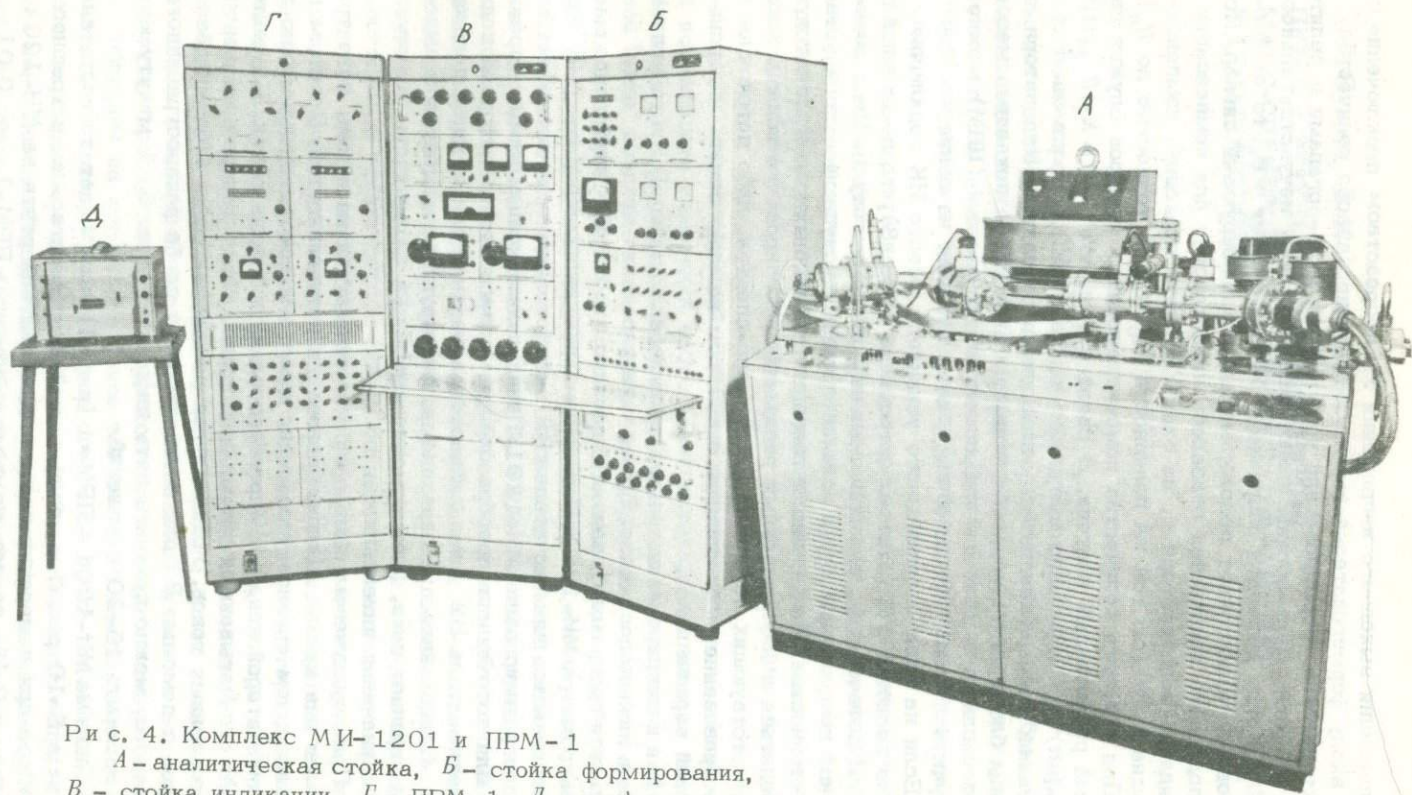


Рис. 4. Комплекс МИ-1201 и ПРМ-1
А - аналитическая стойка, Б - стойка формирования,
В - стойка индикации, Г - ПРМ-1, Д - перфоратор и
дифропечать

компенсация выходного напряжения УИ посредством подключения к его входу формирователей импульсов нормированного количества электричества. Формирователи управляются нуль-органами и делителем частоты. Нуль-органы имеют заданную зону нечувствительности U_n . Когда выходное напряжение УИ превышает $+U_n$, то от формирователей поступает положительный компенсирующий сигнал. Если поданного количества оказалось недостаточно для компенсации заряда на конденсаторе C , на вход УИ будут проходить компенсирующие импульсы той же полярности ($Q_c = CU_c$ с точностью до U_n).

Для подсчета количества компенсирующих импульсов служит двоякий реверсивный счетчик. В связи с тем, что $M(t) = K_1 [B_{эф}(t)]^2 = K_2 [n(t)^2]^2$ (n — число импульсов компенсации), n с помощью специальной схемы (квадратора) возводится в квадрат. Индикаторные лампы блока квадратора обеспечивают визуальное показание массового числа, а с помощью цифрорпечатающей машины (ШПМ) можно получить до пяти значащих цифр, отпечатанных на ленте.

Если на вход операционного усилителя вместо ИК подключить через резистор УПТ масс-спектрометра (рис. 3), то во входной цепи УИ потечет ток, пропорциональный ионному току I_i . Цепь дискретной компенсации будет компенсировать поступающее количество электричества. Измерение интенсивностей ионных токов может производиться в двух основных режимах: интегрирование ионных токов, соответствующих вершинам пиков масс-спектра, либо поточечное преобразование масс-спектра с выводом на цифрорпечать интенсивностей вершин пиков.

Для интегрирования ионных токов переключатель В2 устанавливается в нижнее положение. Время интегрирования каждого "пика" определяется программой, заданной датчиком временных интервалов масс-спектрометра МИ-1201. Постоянная времени интегрирования RC устанавливается переключателем В3, либо автоматически с помощью блока программирования МИ-1201. Принцип компенсации остается прежним.

Для поточечного преобразования масс-спектра в цифровой код переключатель В2 устанавливается в верхнее или среднее положение. Специальная цифровая схема, фиксирующая момент прохождения вершины пика, дает команду вывода на цифрорпечать максимального значения интенсивности пика.

При двухлучевом измерении масс-отметчик не нужен, зато требуется два канала АЦ-преобразования интенсивностей. Простым переключением органов управления вместо масс-отметчика можно получить второй канал АЦ-преобразования интенсивностей. На ленте ШПМ отпечатываются числа, пропорциональные измеренным отношениям ионных токов. Устанавливая разные значения входных резисторов с помощью В3 для интенсивного и слабо распространенного изотопов, можно получить пять цифр отношения. За 1 минуту можно измерить 15–20 отношений.

Система МИ-1201 — ПРМ-1 (рис. 4) увеличивает точность анализа в 5–10 раз. Так, если случайная относительная погрешность прибора при измерении изотопных отношений ртути на МИ-1201 составляет 0,1%, то тот же опыт с помощью ПРМ-1 дает 0,01%.

Л. В. Сумин, В. И. Малышев

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА TSN 206 SA (ФРАНЦИЯ) В ГЕОХРОНОЛОГИИ

Масс-спектрометр TSN 206 SA фирмы Cameca (Франция) предназначен для точного определения изотопных отношений в образцах, находящихся в твердой фазе. Получение ионов при испарении труднолетучих атомов происходит в процессе термоионизации или поверхностной ионизации в источнике с одной или с тремя накаливаемыми лентами.

Основные характеристики прибора соответствуют высоким требованиям, предъявляемым к современным приборам второго класса. К ним относятся малая систематическая и случайная погрешность, высокое разрешение по массе, хорошая форма линии с малой интенсивностью "хвостов", быстроедействие и автоматизация измерений.

Вопросом первостепенной важности является снижение абсолютной погрешности измерений изотопного состава. Как показал опыт работы на приборе TSN 206 SA, систематическая погрешность измерений очень мала (не выше паспортных пределов погрешности эталонов порядка $0,01 \div 0,05\%$) и не возросла за все время работы (порядка полугодя). Возможными предпосылками для этого могут быть, по нашему мнению, хорошая форма масс-спектральной линии, почти точно совпадающая с трапецеидальной, и удачная конструкция источника ионов. В настоящее время трудно оценить роль обеих причин, так как источники систематической ошибки при масс-анализе однозначно не установлены. На наш взгляд, наличие плоской вершины анализируемой линии имеет первостепенное значение и свидетельствует о постоянстве эффективности собирания ионов на коллекторе при перемещении луча в магнитном поле, по крайней мере в пределах ширины щели приемника ионов. Для получения плоской вершины линии ширина изображения ионного пучка в плоскости коллектора должна быть существенно меньше ширины приемной щели, что при достаточно высоком разрешении по массе накладывает ограничение на величину "хвостов" линии. Наличие плоской вершины линии свидетельствует также о совершенстве фокусировки ионных пучков во всех трех измерениях пространства и в конечном счете свидетельствует о полном собирании на коллекторе ионов той или иной массы, вышедших из источника ионов. Именно полное собирание пучка ионов заданной массы на коллекторе и отсутствие потерь при изменении напряженности поля может обеспечить неискаженное измерение интенсивности пучков независимо от величины прикладываемого поля, определяемой

Таблица 1

Результаты измерения стандартов США

NBS-987

Дата измерения	23.10.75	29.9.76	30.9.76
87 _I /86 _I	0,71015	0,7100	0,71004
Среднее значение σ			

NBS-010

Дата измерения	20.4.76	15.5.76	17.5.76
235 _I /238 _I	0,010138	0,010141	0,010143
Среднее значение σ			

Таблица 2

Результаты измерения внутрилабораторных стандартов

Карбонат-70

Дата измерения	5.10.76	6.10.76	7.10.76
87 _I /86 _I	0,70885	0,70911	0,70900
Среднее значение σ			

Уранилнитрат

Дата измерения	15.5.76	15.5.76	17.5.76
235 _I /238 _I	0,007265	0,007265	0,007257
Среднее значение σ			

4.10.76	5.10.76	6.10.76	8.10.76
0,71035 0,71023	0,71019	0,71029 0,71017 0,71023	0,71007
0,71017 $12 \cdot 10^{-5}$			

18.5.76	28.5.76	9.6.76
0,010143	0,010136	0,010143
0,010141 $3 \cdot 10^{-6}$		

7.10.76	8.10.76	8.10.76
0,70876	0,70946	0,70935
0,70909 $28 \cdot 10^{-5}$		

18.5.76	24.5.76	28.5.76	8.6.76
0,007265	0,007258	0,007254	0,007253
0,007259 $5 \cdot 10^{-6}$			

массой иона, иными словами — отсутствие систематической погрешности анализатора.

В качестве иллюстрации точности и воспроизводимости измерений приводятся результаты для нескольких эталонных образцов. Как видно из табл. 1, стандартное отклонение одного измерения от среднего значения составляет в среднем для уранового и стронциевого стандартов Национального Бюро стандартов США 0,02—0,03%. Следует отметить хорошее соответствие средних величин паспортным данным, свидетельствующее о малой систематической погрешности прибора. Вторую группу измерений (табл. 2) представляют результаты анализов стронциевого стандарта Карбонат-70 и специально химически очищенного уранилнитрата. В обоих случаях истинное отношение содержания изотопов заранее не было известным. Изотопное отношение в уранилнитрате, усредненное по семи измерениям, в пределах случайной погрешности измерений совпадает с общепринятым значением. Обращает на себя внимание то, что случайный разброс при анализе второй пары образцов примерно вдвое превышает разброс значений, полученных при измерении отношений в американских стандартах. Одной из возможных причин этого может быть отклонение количества наносившихся образцов от оптимального, так как концентрация исходных растворов не была известна.

При измерениях изотопных отношений в американских стандартах в каждом опыте количество наносимого вещества составляло 1 мкг, что является оптимальным для достижения максимальной точности и рекомендуется фирмой-изготовителем. Из этого следует, что при точных анализах изотопного состава необходимо не только стремиться к максимально возможному устранению примесей в исследуемых образцах, о чем будет говориться ниже, но и стремиться к тому, чтобы количество наносимых веществ было бы постоянным и близким к оптимальному. Эти требования ставят перед химической подготовкой проб задачу получения чистых веществ с определенной концентрацией в растворе, которая может колебаться в определенных пределах, но должна быть известна хотя бы грубо.

На приборах такого класса можно заметить и исследовать фракционирование изотопов изучаемого элемента, которое является неотъемлемым недостатком анализа образцов, находящихся в твердой фазе. Это явление, недостаточно изученное для широкого круга элементов, приходится учитывать при повышении точности измерений до 0,1% и выше. При наличии примесей фракционирование наблюдается даже для таких тяжелых элементов, как свинец. Следует отметить, что временные и количественные характеристики фракционирования изотопов одного и того же элемента могут очень существенно зависеть от наличия примесей в исследуемом образце.

Менее сильно, но также заметно выражено влияние количества нанесенного образца на фракционирование изотопов. Детально эти процессы в подобных случаях не исследованы, но их механизм может быть связан с изменением скорости диффузии, наличием пористого слоя, зависимостью от типа химической связи испаряющегося

атома с решеткой, т.е. с влиянием всех этих факторов на эффективное значение "энергии активации испарения" атома, которое может оказаться неодинаковым для различных его изотопов.

При использовании трехленточных источников процесс ионизации во времени и в пространстве отделен от момента испарения образца и происходит в условиях очень малой степени покрытия ионизирующей поверхности слоем чужеродных атомов. При ионизации на такой поверхности влияние примесных атомов любого происхождения исключено по крайней мере до тех пор, пока покрытие ионизирующей поверхности остается малым. Таким образом, при измерениях с трехленточными источниками ионов фракционирование может происходить только в процессе испарения, тогда как вероятность стать ионом на раскаленной поверхности для любых атомов разной массы не зависит от других компонентов паровой смеси (при условии малого покрытия поверхности).

Влияние тех же причин на различный выход термоионов при работе с одноленточными источниками может и должно быть усилено, например, за счет увеличения роли диффузии и возможного изменения свойств ионизирующей поверхности при высоких температурах. Комбинированное действие многих причин при термоионизации может значительно затруднить понимание происходящих процессов, поэтому предпочтительнее использовать трехленточные источники ионов.

Из вышеизложенных, рассуждений естественно вытекают требования, предъявляемые к источнику ионов: обеспечить создание ионного пучка с малым разбросом по проекциям скорости, лежащим в плоскости щели, т.е. с достаточно эффективной фокусировкой в двух измерениях. Требования точности и воспроизводимости сборки источника, так же как и постоянство параметров ионно-оптической системы при нагреве источника в ходе анализа, общеизвестны и не нуждаются в обсуждении. По-видимому, всем перечисленным требованиям источник ионов масс-спектрометра TSN 206 SA удовлетворяет, что в сочетании с достаточно высоким качеством магнитного поля масс-анализатора позволяет получить линейность вершины линии не хуже 10^{-4} на всем ее протяжении. Можно отметить, что основным и, пожалуй, единственным параметром, по которому осуществлялась юстировка масс-анализатора, являлась именно линейность вершины линии.

Управление масс-спектрометром при работе в автоматическом режиме и статистическая обработка получаемых данных осуществляется с помощью ЭВМ типа TEXAS 960 A. Используемая модификация машины и программа обсчета результатов измерения далеко не исчерпывают всех ее возможностей. В конструкцию ЭВМ заложены большие резервы по увеличению памяти, и рабочие программы могут быть значительно расширены. Паузы в загрузке машины непосредственно измерениями на масс-спектрометре можно использовать для обслуживания другого оборудования и решения дополнительных вычислительных задач. Естественно, что для этого, помимо добавочных кассет, требуется специальная подготовка наших специа-

листов по ЭВМ. Здесь целесообразно было бы соединить усилия сотрудников тех институтов, где установлены машины одинакового типа и назначения.

Как уже упоминалось, вся автоматика прибора управляется ЭВМ и неполадки в ее работе очень существенно сужают возможности анализа. В этом отношении ряд отечественных и зарубежных приборов, в конструкции которых предусмотрены самостоятельные задающие блоки управления, менее зависимы от ЭВМ, так как при ее неисправности отпадает только автоматическая обработка первичных данных. Естественно, что при налаженном обслуживании вычислительных машин, достаточно надежных самих по себе, эти особенности несущественны. Однако, в данном конкретном случае такое обслуживание еще только предстоит организовать.

Специализация масс-спектрометра позволила разработчикам существенно упростить конструкцию прибора. В частности, в ряде высоковакуумных соединений и клапанов применены пластмассовые уплотнения, для откачки камеры источника ионов применен паромасляный насос, откачка на форвакуум также осуществляется механическим насосом с масляным наполнением. Применение сравнительно простых уплотнений и насосов облегчает работу и обслуживание прибора, не ухудшая его основных параметров, так как ионизация на поверхности нечувствительна к наличию остаточных паров масел и газовых выделений из прокладок.

Менее удачно по сравнению с используемыми в отечественных и некоторых зарубежных масс-спектрометрах высоковакуумными ловушками, охлаждаемыми жидким азотом, применение в качестве охладителя ловушки диффузионного насоса, откачивающего камеру источника, проточной воды. Введение специального стеклянного пальца в камеру ионного источника в данном случае необходимо, но при частой замене образцов с нарушением вакуума это неудобно. Даже при наличии источников ионов барабанного типа или со специальной зарядной камерой намного удобнее пользоваться ловушкой с жидким азотом, которая не требует постоянного внимания, как охлаждаемый палец. Достижение вакуума 10^{-7} - 10^{-8} торр при дифференциальной откачке камеры источника диффузионным насосом с азотной ловушкой вполне достаточно, и применение дополнительного охлаждаемого пальца может оказаться вообще лишним. В приборе TSN 206 SA наличие дифференциальной откачки позволяет работать при давлении в области источника ионов порядка 10^{-7} , что и дает основание для сделанного заключения. Благодаря наличию дифференциальной откачки достаточно высокий вакуум в камере анализатора (на уровне $2 \div 4 \times 10^{-9}$) поддерживается двумя магнитно-ионизационными насосами производительностью 50 л/сек.

Очень просто решена задача регистрации линии с плоской вершиной. Для достижения требуемого постоянства коэффициента усиления умножителя при прохождении ионного луча перед выходом в умножитель установлены пластины, на которые подается высокочастотное напряжение, расширяющее ионный луч. В результате рабочая

область первого электрода умножителя существенно расширяется, и плоская вершина регистрируемой линии почти не искажается. Эта мера позволяет также работать при более высоких интенсивностях ионных пучков без перегрузки умножителя.

При измерениях отношений ионных токов с применением умножителя в рассчитанные средние значения ЭВМ автоматически вводит поправку, учитывающую зависимость коэффициента вторично-электронной эмиссии от массы иона M : $\gamma \sim 1/\sqrt{M}$. Изменениями стронциевого и уранового стандартов подтверждается ее правильность. Следует, однако, оговориться, что такая зависимость, специально исследованная в нескольких современных работах, не является универсальной. Вследствие этого для получения точных абсолютных значений отношения изотопов других атомов с применением умножителя следует проводить предварительные градуировочные измерения.

Резюмируя изложенные выше наблюдения и соображения, можно еще раз подчеркнуть, что с повышением класса точности анализирующей и регистрирующей аппаратуры основной вклад в погрешность получаемых величин могут вносить как несовершенство химической подготовки, так и протекание побочных физических процессов в масс-спектрометре.

Для работы с такими приборами следует привлекать специалистов с соответствующей подготовкой, особенно при постановке новых задач, не опробованных фирмой-изготовителем. Этот вывод не противоречит тому, что широкое введение автоматике облегчает и упрощает масс-спектрометрический анализ: действительно, при налаженной методике и периодической профилактике работа оператора не требует высокой квалификации.

Накопленный опыт по эксплуатации масс-спектрометра TSN 206 SA показал, что прибор вполне оправдывает возлагавшиеся на него надежды и позволит в будущем получить новые результаты с недостижимой ранее точностью, как и на других подобных ему приборах второго класса.

И. В. Гракова, В. М. Купцов

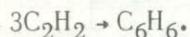
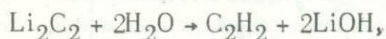
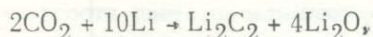
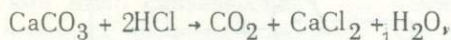
МЕТОДИКА СИНТЕЗА БЕНЗОЛА ДЛЯ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИЯ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКОГО АЗОТА

Радиоуглеродное датирование осадочных образований является в настоящее время наиболее надежным методом определения абсолютного возраста в четвертичной геологии. Разработанная и широко используемая методика синтеза счетного бензола при сцинтилляционном варианте метода [1] включает ряд операций с использованием жидкого азота (разделение и очистка газовых смесей, тренировка катализатора, скачивание бензола с катализатора, перегонка бензола). Отсутствие жидкого азота в ряде геологических центров препятствует широкому внедрению метода. Методика синтеза бензола без использования жидкого азота раскрывает широкие возможности использования радиоуглеродного датирования в полевых и судовых условиях, при проведении длительных полевых сезонов или рейсов. Потребность в разработке такой методики возникла в связи с необходимостью определения абсолютного возраста океанических осадков при проведении длительных рейсов в отдаленные участки океанов. Применение радиоуглеродного метода позволяет проводить детальные исследования биогенной седиментации в океане, которая определяется климатическими условиями, непостоянными во времени.

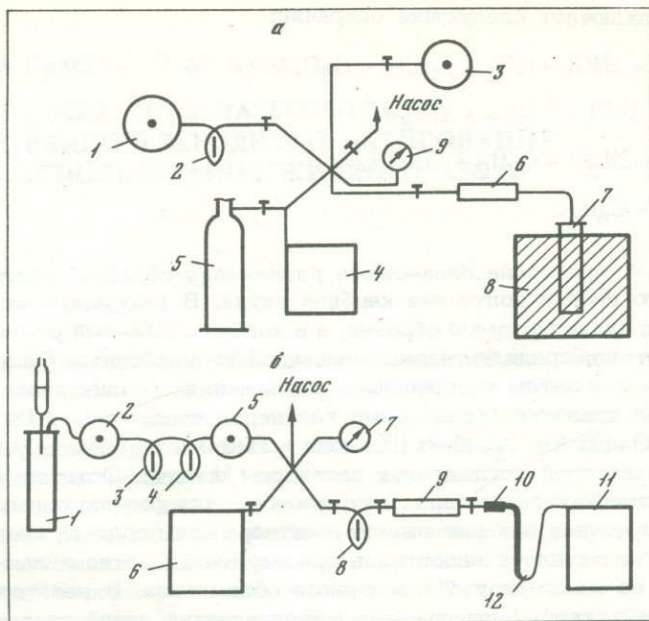
А.В. Касьянов и Л.В. Соловьева [2] сообщили о неудачной попытке синтеза бензола без использования жидкого азота. Для исключения водорода из смеси газов, получающихся после разложения карбида, они вводили количество магния строго по реакции (без избытка). Однако исключить выделение водорода не удалось.

Х.А. Арслановым и Б.А. Филоновым [1] описан способ получения бензола при пропускании смеси ацетилена и водорода со скоростью 5 л/час через ν -образную трубку-катализатор. Особое внимание авторы уделяют очистке смеси от кислорода и тщательной сушке газа. Для замораживания бензола использовалась смесь "ацетилен+сухой лед". К сожалению, авторы не рассмотрели все этапы получения бензола из CO_2 , требующие применения жидкого азота (очистка углекислого газа, тренировка катализатора перед синтезом). В судовых и полевых условиях сухого льда нет, а его получение из баллонной углекислоты нецелесообразно. Приняв за основу предложенный Х.А. Арслановым и Б.А. Филоновым метод, мы применительно к судовым условиям рассмотрели схему синтеза, позволяющую получать бензол из карбонатов донных осадков. Схема синтеза

обычна и включает следующие операции:



На рис. *a* приведена блок-схема разложения образца, очистки углекислого газа и получения карбида лития. В вакуумную колбу 1 помещается анализируемый образец, а в колбу 2 — 10%-ный раствор гидроксида натрия, предварительно очищенной от карбоната. Система откачивается, и затем производится разложение образца разбавленной соляной кислотой. Углекислый газ через очиститель 3 (34,5 г, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ г CaCl}_2 + 10 \text{ мл HCl конц} + 100 \text{ мл H}_2\text{O}$) поступает в колбу 3, в которой поглощается раствором щелочи. Остаток не поглощенных щелочью газов тщательно откачивается форвакуумным насосом. Полученная при разложении раствора соды соляной кислотой очищенная углекислота вводится в предварительно откачанные баллоны 5, и по манометру 9 замеряется объем газа. В реактор из нержавеющей стали 7 помещается металлический литий из расчета 1,72 г Li на 1 л углекислого газа. Реактор уплотняется, откачивается и помещается в шахтную печь 8, при температуре 500°C из реактора откачиваются возможные примеси, а при $t = 500 \div 600^\circ\text{C}$ в реактор из баллонов 5 через осушитель 6 — $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$ — подается углекислота. После поглощения углекислоты литием, температура в печи поднимается до 850° и реактор с карбидом лития выдерживается при этой температуре в течение 30 минут. Затем печь отключается, и реактор остывает до комнатной температуры. На рис. *b* приведена блок-схема получения ацетилена и синтеза бензола. Система перед разложением предварительно откачивается. Карбид Li в реакторе 1 разлагается дистиллированной водой. Полученная смесь ацетилена с водородом через очистители 3 (того же состава, что и в схеме рис. *a*) и 4 (17 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 13,3 \text{ г NaOH} + 4 \text{ г "серебристой соли", } \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O} + 100 \text{ мл дистиллированной воды}$) поступала в подушку 6. Синтез бензола проводится на алюмокалиевом крекинг-катализаторе, насыщенном пятиокисью ванадия. Предварительно катализатор прокаливался при $t = 550\text{--}600^\circ$ в течение 4 час в муфельной печи, затем его помещали в v-образную катализационную трубку 12 из нержавеющей стали и тренировали в течение часа в печи при $t = 400^\circ$ и непрерывной откачке на смесь "лед + NaCl". После тренировки катализационная трубка охлаждалась до комнатной температуры, и катализатор был готов к работе. Синтез бензола осуществлялся при медленном (~5 л/час) пропускании через капилляр 10 смеси газов (водород + ацетилен) через катализационную трубку, при этом происходила дополнительная очистка смеси газов на очистителе 8 того же состава, что и очиститель 4.



Блок-схема химического разложения образца, очистки CO_2 и получения карбида (а)

1 - колба для разложения образца, 2 - склянка с очистителями, 3 - колба с 10%-ным раствором щелочи, 4 - подушка из пластика для сбора углекислого газа, 5 - баллоны для хранения углекислого газа, 6 - трубка с осушителем, 7 - реактор, 8 - печь для нагрева, 9 - манометр;

Блок-схема разложения карбида Li, очистки ацетилена и синтеза бензола (б)

1 - реактор с карбидом лития, 2 - предохранительная колба, 3-4 - склянки с очистителями, 5 - предохранительная колба, 6 - подушка из пластика для сбора смеси ацетилена и водорода, 7 - манометр, 8 - склянка с очистителем, 9 - трубка с осушителем, 10 - капилляр, 11 - подушка из пластика для сбора водорода, 12 - реакционная трубка с алюмокалиевым катализатором

Для скачивания бензола с катализатора на один конец катализационной трубки ставилась заглушка, а второй вводился в колбу, охлажденную смесью "лед + NaCl ".

Катализационную трубку помещали в муфельную печь, и при повышении температуры бензол вымораживался в охлаждаемой колбе. Для очистки в полученный бензол на 24 часа вводился ангидрон, затем бензол перегонялся на охлаждающей смеси "лед + NaCl ". После очистки в бензол добавляли активаторы, РРО - 4 г/л и РОРОР - 0,1 г/л, и он был готов к счету. По описанной методике при проведении 14 рейса нис "Дмитрий Менделеев" в

юго-восточную часть Тихого океана в феврале - мае 1975 г. авторами было синтезировано 45 бензолов из карбонатных осадков, поднятых дночерпателем типа "Океан".

Активность синтезированных бензолов измерялась на борту судна двумя двухканальными сцинтилляционными установками. После проведения рейса для проверки методики активность нескольких бензолов была повторно измерена в стационарных лабораторных условиях. В нескольких случаях производили повторный синтез бензолов из тех же осадков в условиях стационарной лаборатории с использованием жидкого азота. В пределах погрешности определений получены сходящиеся результаты, что указывает на высокую надежность метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочаров Г.Е., Алексеев В.А., Арсланов Х.А., Битвинкас Т.Т., Девиц А.Л., Дергачев В.А., Завальский Ф.С., Мечваришвили Р.Я., Романова Е.Н., Семенов А.А., Шулия К.С. Временные вариации содержания радиоуглерода в атмосфере Земли и различные астрофизические явления. - В кн.: Дендроклиматохронология и радиоуглерод. Каунас, 1972, с. 213-311.
2. Касьянов А.В., Соловьева Л.В. Синтез бензола из природного углерода, содержащегося в морской воде, для измерения концентрации C^{14} . - В кн.: Морские гидрофизические исследования, № 3 (45), Севастополь, 1969.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ U И Th В КАРБОНАТНЫХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОБРАЩЕННОЙ ФАЗОЙ

Датирование биогенного карбоната кальция неравновесными методами предполагает на конечной стадии химических операций выделение из этих образцов радиоактивных элементов без носителей. В сообщенной нами ранее методике [1] радиохимического анализа морских раковин моллюсков и кораллов разделение U, Th и других радиоэлементов и последующая радиохимическая очистка U и Th осуществлялись методами ионообменной хроматографии и экстракции. Длительное практическое использование данной методики показало, что после нескольких циклов разделения анионит АВ-17 частично теряет химическую и механическую стойкость, что приводит к появлению его растворимой фракции в элюатах урана и тория и осложняет последующую экстракционную очистку и электролитическое осаждение этих элементов. Проведение рабочих и регенерационных циклов на колонках с анионитом и многократность экстракции U требуют сравнительно большого времени.

В последнее время в радиохимическом анализе и, в частности, для выделения изотопов U и Th нашла применение распределительная хроматография с обращенной фазой, которая является эффективным приемом проведения экстракции, сочетая в себе достоинства экстракционного и хроматографического методов, и которая при подборе подходящего экстрагента и носителя свободна от указанных выше недостатков. Среди избирательных экстрагентов для U, которые могут быть успешно применены и в распределительной хроматографии, исследователи выделяют ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Экстракция многих элементов растворами Д2ЭГФК в толуоле систематически изучена Кимурой [2-4]. В этих работах, наряду с работами других исследователей [5-8], показано, что U в обоих своих устойчивых валентных состояниях способен эффективно экстрагироваться Д2ЭГФК из слабокислых растворов, и экстракционное равновесие устанавливается в большинстве случаев за несколько минут. Экстрагирующая способность Д2ЭГФК по отношению к одно- и двухвалентным металлам значительно ниже. Д2ЭГФК является также эффективным экстрагентом для Th так как более 99,9% Th извлекается из 0,1N растворов HNO_3 и HClO_4 раствором Д2ЭГФК в толуоле [9].

В работе [10] исследовано распределение U, Th и ряда других элементов в зависимости от концентрации HCl между водными растворами HCl и органической фазой, представлявшей неразбавленную

Д2ЭГФК, нанесенную на порошок трифтормоноклорполиэтилена. При увеличении содержания HCl в водной фазе экстракция Th Д2ЭГФК возрастала, достигая максимального значения при концентрации HCl, равной 8M. Дальнейшее увеличение концентрации HCl до 12M приводило к снижению коэффициента распределения Th между водной и органической фазами. Однако и при таком составе водной фазы коэффициент распределения Th был высоким. Авторы этой работы, исследуя экстракцию U(VI) Д2ЭГФК из растворов HCl, установили, что увеличение концентрации HCl в водной фазе от 0 до 12M приводит к уменьшению экстрагирующей способности Д2ЭГФК по отношению к U(VI). Коэффициент распределения U(VI) при этом уменьшался от $10^{4,5}$ до 10. Ряд исследователей для выделения Ux_1 из $UO_2(NO_3)_2$, U из урансодержащих минералов и природных объектов, а также для разделения валентных форм U применили колоночную распределительную хроматографию, где в качестве неподвижной фазы использовали неразбавленную Д2ЭГФК, нанесенную на порошок фторопласта-4 [11-13]. Обширная литература, посвященная вопросам выделения и концентрирования из различных объектов U и Th методом распределительной хроматографии с обращенной фазой, приведена в обзорной статье [14].

Для нас представляло интерес изучить применимость распределительной хроматографии с Д2ЭГФК для выделения изотопов U и Th из одной навески датируемой карбонатной пробы. В качестве носителя органической фазы мы использовали порошок фторопласта-4, полученный измельчением на кофейной мельнице порошка фторопласта-4 "Полихром". Для приготовления хроматографической колонки отбиралась фракция с диаметром частиц 0,08-0,2 мм. Из литературы известно [15], что максимальное число теоретических тарелок на единицу длины колонки обеспечивается в том случае, когда на 1 г носителя приходится от 100 до 200 мг экстрагента. Поэтому для фиксации экстрагента на носителе порошок фторопласта-4 заливали раствором Д2ЭГФК в диэтиловом эфире с таким расчетом, чтобы количество Д2ЭГФК составляло 150 мг на 1 г носителя. После испарения растворителя при непрерывном перемешивании, порошок фторопласта-4 с пленкой Д2ЭГФК на его поверхности загружался в колонку с внутренним диаметром 5 мм. Высота слоя носителя составляла 8 см.

Очистка использованной Д2ЭГФК от примеси М2ЭГФК осуществлялась по методике, описанной в работе [16]. Колонка промывалась 4,5M раствором HCl. На подготовленной таким образом хроматографической колонке изучалось разделение Fe, U и Th. Железо определялось колориметрически [17] на ФЭК-56M, уран и торий — по ^{232}U и ^{234}Th . Сорбция (экстракция) индикаторных количеств U(VI), Th(IV) и 4,2 мг Fe(III) проводилась из 4,5M раствора HCl, объемом 0,5 мл. При такой концентрации HCl Fe(III) образует прочный анионный комплекс $FeCl_4^-$ и не экстрагируется Д2ЭГФК, являющейся жидким катионообменником. Такая концентрация HCl для сорбции указанных элементов выбрана потому, что при концентрации

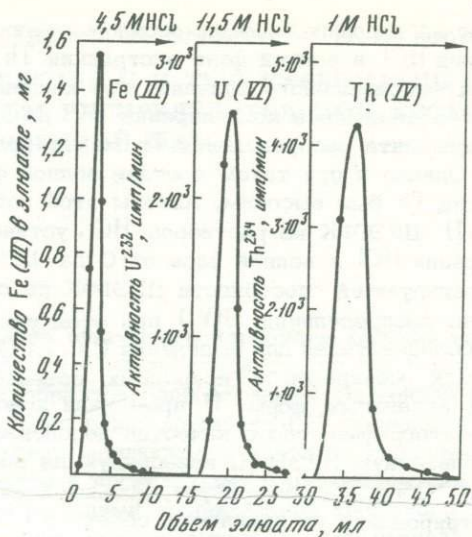


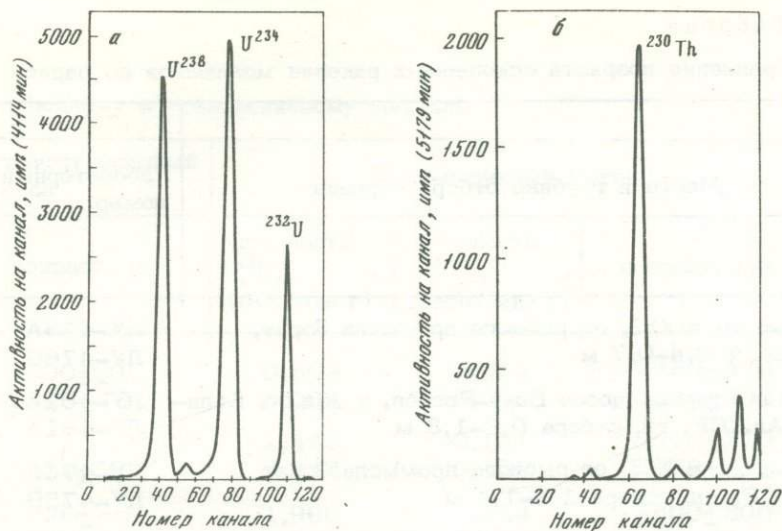
Рис. 1. Разделение Fe(III), U(VI) и Th(IV) на колонке с Д2ЭГФК

HCl менее 4M, Fe(III) сорбируется на колонке, и в дальнейшем его полное количественное вымывание из колонки затруднено, так как из неразбавленной Д2ЭГФК Fe(III) регистрируется очень медленно [13]. Это приводит к загрязнению урановой и ториевой фракций железом.

Уран (VI) в 4,5M растворе HCl находится преимущественно в виде катионных форм, поэтому он эффективно экстрагируется Д2ЭГФК. С увеличением концентрации HCl более 5M в водной фазе возрастает доля анионных форм шестивалентного U и, кроме того, направление реакции экстракции U(VI) Д2ЭГФК сдвигается в сторону разрушения экстрагируемого соединения. Возможно, что с увеличением концентрации HCl конкурирующим процессом становится экстракция соляной кислоты Д2ЭГФК. Поэтому элюирование U(VI) из колонки осуществлялось раствором 11,5M HCl. Торий в растворах HCl не образует устойчивых анионных комплексов и прочно сорбируется Д2ЭГФК из таких растворов. Элюирование Th из колонки может быть проведено посредством сильных комплексообразующих реагентов, таких, например, как Fe^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} - ионы. Нами элюирование Th из колонки производилось пропусканием через нее раствора 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

На рис. 1 приведены кривые элюирования для Fe(III), U(VI) и Th(IV) по описанной выше методике. Используя данную методику, мы достигли полного разделения U и Th друг от друга и от Fe.

Ниже приводится описание химического анализа карбонатных образцов морских раковин моллюсков и кораллов. Очистка таких образцов от посторонних загрязнений, фракционированное переведение их в раствор и концентрирование изотопов урана и тория соосаждением



Ри с. 2. Примеры α -спектров урановой (а) и ториевой фракции (б)

на гидроокиси железа не отличались от примененной нами ранее схемы [1].

Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с соосажденными изотопами урана и тория растворялся в центрифужной пробирке в 3–5 мл раствора 4,5 М HCl . Полученный раствор центрифугировался и отделялся от нерастворимого осадка, захваченного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при ее осаждении NH_3 из азотнокислого раствора. Осадок дважды промывался раствором 4,5 М HCl , и после центрифугирования объединенный солянокислый раствор выпаривался в кварцевом стакане до влажных солей. Остаток растворялся в небольшом объеме (1–2 мл) 4,5 М раствора HCl , который затем обрабатывался при нагревании несколькими каплями 30%-ного раствора H_2O_2 для окисления возможно присутствующего в растворе четырехвалентного U до шестивалентного. Эта операция не должна быть исключена из хода анализа, так как иначе при последующем хроматографическом разделении совместно с Th элюируется $\text{U}(\text{IV})$. Солянокислый раствор, упаренный в стаканчике до объема около 1 мл, пропускался через колонку под небольшим избыточным давлением. Стаканчик дважды обмывался порциями по 1 мл раствора 4,5 М HCl , которые вносились в колонку. Для элюирования из колонки Fe через нее пропускалось 12 мл раствора 4,5 М HCl . Уран вымывался из колонки 15 мл раствора 11,5 М HCl , после чего торий элюировали 20 мл раствора 1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выходы U и Th после всех химических операций с хроматографическим завершением составляли соответственно 98% и 95%.

В работе [18] установлено, что изменения в свойствах колонок с ДЭГФК происходят после 20 последовательных операций разделения и, вероятно, вызваны потерей некоторого количества экстрагента. Другие исследователи [19] указывали на необходимость во-

Таблица

Сравнение возраста ископаемых раковин моллюсков по радио-

Место и глубина отбора образца	Лабораторный номер
В 3-х км к Ю.З. от рыбного промысла Зорат, Аз.ССР; 0,4-0,7 м	ЛУ-476А ЛУ-476В
Правая сторона шоссе Баку-Ростов, у ж.д.ст. Киязи, Аз.ССР; гл. отбора 0,8-1,3 м	ЛУ-481А ЛУ-481А
В 3-х км к Ю.З. от рыбного промысла Зорат, Аз.ССР; гл. отбора 1,3-1,4 м	ЛУ-475А ЛУ-475В
В 48 км от Баку между ж.д.ст. Насосная и Яшма; гл. 2,0-2,3 м	ЛУ-479А ЛУ-479В
1-я надпойменная терраса р. Западный Маныч, в 5 км от усадьбы совхоза им. Фрунзе	ЛУ-450А ЛУ-450В

* Статистическая ошибка определения ^{234}U составляла 1-2%,
А - внешняя фракция, В - внутренняя.

зобновлять нанесение органической фазы на порошок фторопласта-4 после 10 разделений на колонке. Мы не наблюдали изменений в свойствах колонок после 16 разделений.

Элюированные из колонки урановая и ториевая фракции выпаривались досуха. После термического разложения шавелевой кислоты в ториевой фракции к сухим остаткам U и Th для окисления следов органических веществ прибавляли несколько капель хлорной кислоты, паров HClO_4 . Затем к сухим остаткам прибавлялось по 2-3 капли концентрированной HCl и они выпаривались досуха. Из обработанных таким образом урановой и ториевой фракций U и Th электролитически осаждались на платиновые диски по ранее примененной нами методике [1]. Альфа-спектрометрическое измерение выделенных изотопов U и Th производилось с помощью 128-канального анализатора импульсов АИ-128 и комплекта "Амур". В установке применялись поверхностно-барьерные полупроводниковые кремниевые детекторы рабочей площадью 3,5 и 5 см². Ошибка α -спектрометрического определения изотопов U и Th в зависимости от количества образца и содержания U и ^{230}Th составляла от 1 до 3%.

На рис. 2 приведены α -спектры изотопов U и Th из анализируемых карбонатных проб. Альфа-спектры с разрешением 100-110 кэВ,

углеродному и уран-иониевому методам

Радиоуглеродный метод	Уран-иониевый метод		
	возраст, лет	активность ^{234}U , (расп/мин г) *	активность ^{230}Th , (расп/ мин г) *
1500 \pm 60	0,863	0,012	2550 \pm 470
1560 \pm 70	0,961	0,020	1330 \pm 300
	2,445	0,121	5570 \pm 210
7950 \pm 70	2,254	0,129	6970 \pm 230
7820 \pm 80	1,966	0,134	7800 \pm 300
8080 \pm 90	1,593	0,193	
11550 \pm 90	2,458	0,252	11800 \pm 350
11680 \pm 160	1,858	0,211	12900 \pm 350
31510 \pm 410	0,903	0,244	33500 \pm 1000
33320 \pm 520	0,893	0,242	34030 \pm 900

^{230}Th - 1-3%.

в основном лимитируемым разрешением полупроводниковых детекторов, позволяют определять активности изотопов U и Th с хорошей точностью.

Данная методика в настоящее время применяется нами для серийного датирования образцов ископаемых раковин моллюсков и кораллов из отложений террас на побережье Черного, Каспийского, Баренцева морей и острова Куба в диапазоне от 1,5 до 300000 лет.

В таблице приведены данные о возрасте некоторых образцов морских раковин моллюсков, определенном по радиоуглеродному и уран-иониевому методам. Согласие возраста по двум методам свидетельствует о надежности предлагаемой методики радиохимического анализа карбонатных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсланов Х.А., Тертычный Н.И., Локшин Н.В. Методика определения изотопов урана и тория в карбонатных пробах для определения абсолютного возраста неравновесными методами. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1975.

2. Kimura K. Inorganic extraction studies on the system between bis-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid and hydrochloric acid. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, 33, 9, 1038.
3. Kimura K. Inorganic extraction studies with bis-(2-ethylhexyl) phosphate. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, 63.
4. Kimura K. Distribution of some metal ions in the system of bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid versus nitric-oxalic acid solution. - J. Atom. Energy Soc. Japan, 1960, 2, 10, 585.
5. Blake C.A., Baes C.F., Brown K.B., Coleman C.F., White J.C. Solvent extraction of uranium and other metals by acidic and neutral organophosphorus compounds. - Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958, 28, 289.
6. Sato T. The extraction of uranium(VI) from sulphuric acid solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-phosphoric acid. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24, 699.
7. Sato T. The Extraction of Uranium(VI) from Sulphuric and Nitric Acid Solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid. - Naturwiss., 1963, 50, 19.
8. Sato T. The extraction of uranium(VI) from Nitric acid solutions by Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 109.
9. Peppard D.F., Mason G.W., McCarty S. Extraction of thorium(IV) by Di Esters of orthophosphoric acid $(CO)_2PO(OH)$. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, 13, 138.
10. Denig R., Trautmann N., Hermann G. Trennung von spaltprodukten durch extraktionschromatographie. I. Bestimmung der verteilungskoeffizienten. - J. Radioanal. Chem., 1970, 5, 223.
11. Катыхин Г.С., Никитин М.К. Применение пористого фторопласта-4 в распределительной колоночной хроматографии. - Радиохимия, 1968, 10, вып. 4, 474.
12. Лугинин В.А., Церковницкая И.А. Разделение урана (VI) и (IV) методом колоночной распределительной хроматографии. - Радиохимия, 1970, 12, вып. 6, 898.
13. Богданов Р.В., Кузнецов Р.А. Хроматографическая и α -спектрометрическая методика определения урана. - Радиохимия, 1975, 17, вып. 4, 502.
14. Катыхин Г.С. Применение колоночной распределительной хроматографии для разделения неорганических веществ (обзор). - ЖАХ, 1972, 27, вып. 5, 849.
15. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973.
16. Радиохимические методы определения микроэлементов. М.; Л.: Наука, 1965.
17. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969.
18. Sochacka R.J., Siekierski S. Reversed-phase partition chromatography with Di(2-Ethylhexyl) orthophosphoric acid as the stationary phase. - J. Chromatogr., 1964, 16, 376.
19. Церковницкая И.А., Лугинин В.А. Использование распределительной колоночной хроматографии для разделения U(VI) и U(IV). - Вестн. ЛГУ, 1968, 10, 2, 162.

Г. И. Хютт, Я.-М. К. Пуннинг, А. В. Смирнов, Р. А. Раямяэ
**О ДОСТОВЕРНОСТИ
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДАТИРОВАНИЯ
В ГЕОЛОГИИ**

За последнее десятилетие наряду с традиционными методами датирования широкое применение получил метод термолюминесцентного (ТЛ) датирования, особенно в геологии. Применяемая в СССР методика ТЛ-датирования [1,2,3] в связи с ее физической несостоятельностью, критиковалась нами ранее [4]. Целью настоящей статьи является не столько изложение методических тонкостей используемой нами методики [5], сколько концентрация внимания на проблемах датирования четвертичных отложений, а также на возможности установления критериев достоверности получаемых датировок.

Принцип ТЛ-датирования и проблемы ТЛ-датирования четвертичных отложений. Некоторые минералы, такие как кварц, полевошпат, под влиянием радиоактивных примесей U, Th, ^{40}K с периодами полураспада $t > 10^8$ л возбуждаются и аккумулируют энергию в виде запасенной светосуммы. Исходя из принципа ТЛ-датирования, выдвинутого Ч. Бойдом, Ф. Даниэльсом и Д. Саундерсом [6], возраст минерала в общем случае можно подсчитать по формуле:

$$T_{\text{лет}} = \frac{D_a(\text{рад})}{(K_1 \cdot D_\alpha + K_2 \cdot D_\beta + K_3 \cdot D_\gamma)} (\text{рад/год}),$$

где D_a — аккумулярованная доза, $D_\alpha, D_\beta, D_\gamma$ — компоненты дозы соответственно, K_1, K_2, K_3 — чувствительность минерала к α -, β -, γ -излучению. Оксфордской школой исследователей [7–11] разработан и успешно применяется ряд методик, дающих высокую степень точности датирования археологических объектов. При датировании четвертичных отложений необходимо учитывать их специфические особенности. Наиболее важными проблемами мы полагаем следующие.

1. Обоснование “нуль-момента” в кварце осадочных отложений, т.е. установление стирания прогенетической светосуммы минерала, накопленной им до момента седиментации; этой проблемы не существует для древней керамики, так как там нуль-момент автоматически обеспечивается отжигом изделия.

2. Исследование ТЛ свойств образцов кварца из разногенетических четвертичных отложений, поскольку для них естественно предположить гораздо большие различия, чем для кварца, экстрагированного из керамики.

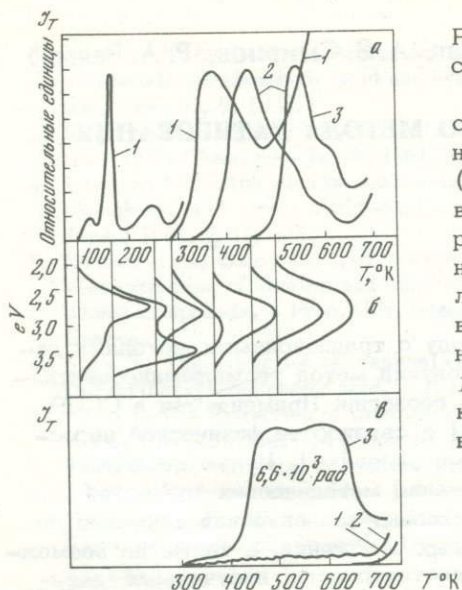


Рис. 1. Термолюминесцентные свойства кварца

a – кривые ТЛ при рентгеновском возбуждении (1), облучении γ источником (2) и ЕТЛ (3), I_T – интенсивность ТЛ в условных единицах; *б* – спектральный состав ТЛ: *в* – влияние состава атмосферы на величину ТЛ (кварц экстрагирован из современных отложений).

1 – фоновое свечение, 2, 3 – ТЛ кварца при прогреве в азоте и воздухе соответственно

3. Исследование дозиметрических особенностей кварца из четвертичных отложений с целью применения его в качестве дозиметра для столь широких временных интервалов.

В литературе имеются данные о высвечивающем действии света на возбужденный кристалл кварца [7]. Нами также было показано, что на глубоких уровнях захвата происходит существенное снижение запасенной светосуммы при прямом воздействии ультрафиолетового излучения: в течение 3 час запасенная светосумма кварца от экспозиционной дозы 10^5 рентген снижается до 12%. По данным Т. Морозова [12], известно также влияние давления на стирание запасенной светосуммы. Итак, в ходе формирования четвертичных отложений ряд природных процессов может привести к существенному снижению запасенной светосуммы.

Мы исследовали кварц, экстрагированный из образца, взятого из оза у фронта отступающего ледника на о-ве Шпицберген. Измерения в атмосфере азота высокой степени чистоты (кислорода $< 10^{-5}\%$) не зафиксировано ТЛ (при измерениях в воздухе наблюдалась ТЛ, эквивалентная облучению дозой $6,6 \cdot 10^6$ рад). Это пример полного природного стирания прогенетической светосуммы кварца (рис. 1, *в*).

Исследование ТЛ свойств кварца, экстрагированного из осадочных водно-ледниковых отложений Таллина (ЭССР) показало, что в ТЛ участвует небольшое контролируемое число дефектов (рис. 1, *a*, *б*) несмотря на геологическую разнородность объектов. Такому контролю необходимо подвергать каждый новый тип отложений. Дозиметрические особенности кварца позволяют принципиально оценить пределы датирования интервалом времени $10^3 \div 10^6$ лет. Однако для каждого конкретного уровня захвата необходимо проверять дозную

зависимость и способность сохранять запасенную светосумму. Так, для пика с $T_M = 380^\circ$ насыщение наступает уже от доз $\sim 10^5$ рад, в то время как сохранение светосуммы гарантируется в течение времени 10^6 лет. Для пика $T_M = 270^\circ$ насыщение наступает для доз больших $5 \cdot 10^6$ рад, но в большинстве случаев возможен фединг-утечка информации.

Определение годичной дозы и характеристика условий радиационного облучения. Определение годичной дозы (знаменатель в формуле (1)) производилось на основании анализа количества радиоактивных примесей в валовой пробе с пересчетом процентного содержания на поглощенную дозу. Мы располагаем результатом исследования содержания U (люминесцентным методом), тория (химическим методом) и ^{40}K (методом пламенной фотометрии) более чем в 50 образцах из различных регионов СССР и о-ва Шпицберген. Колебания процентного содержания радиоактивных примесей даже в пределах одного разреза весьма существенны. Пересчет на поглощенную кварцем дозу производился с помощью эмпирических коэффициентов М. Эйткена [13].

Используемые нами методы определения содержания U и Th не обеспечивают, к сожалению, высокой степени точности. В настоящее время в нашей лаборатории внедряется радиометрическая методика. При интерпретации результатов, однако, надо учитывать, что в течение всего периода залегания исследуемых отложений средняя концентрация радиоактивных изотопов не остается постоянной, а следовательно, средняя годичная доза облучения также может изменяться. Причина этого — миграция элементов, в том числе и радиоактивных, причем формы миграции у разных радиоизотопов различны. Особенно большие изменения могут быть вызваны в ходе таких геологических процессов как тектоническое поднятие или опускание исследуемого района, сопровождаемые изменением гидрографического режима, а также сезонные колебания влажности и т.д. Для повышения достоверности результатов желательно провести детальное изучение условий залегания датированных отложений.

При выборе методики важно учитывать и характер радиационного облучения объекта. В цепочках распада U , Th , ^{40}K α -, β -, γ -излучения обладают различной проникающей способностью в кварце α —20 мк, β —1 мм [14], γ —большой проникающей способностью. Таким образом, выбор размера частиц минеральной фракции определяет вид радиационного облучения, который будет доминировать в создании ТЛ. Кроме того, известно, что ТЛ-чувствительность кварца к α -излучению в 10–15 раз меньше, чем к β - и γ -излучению [15].

На основании проведенного исследования ТЛ и дозиметрических свойств кварца [16, 17], а также роли атмосферы прогрета нами разработана аппаратура и выбрана соответствующая методика датирования.

Измерительная аппаратура и методика ТЛ-датирования. Разработанный нами комплекс измерительной аппаратуры (в виде блок-схемы изображен на рис. 2) позволяет осуществлять автоматический

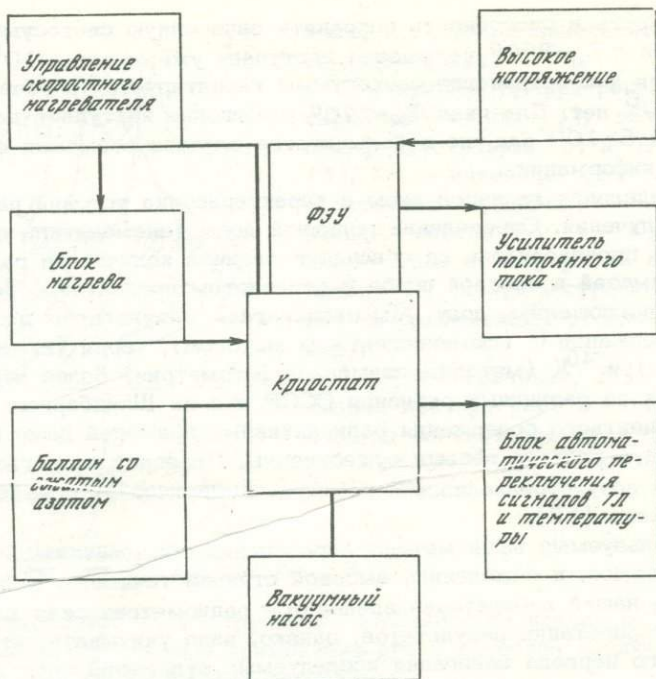


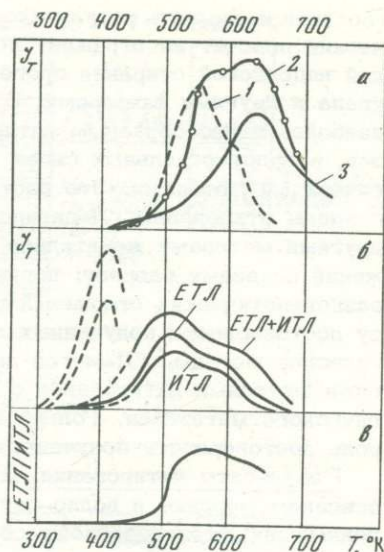
Рис. 2. Блок-схема измерительной установки для ТЛ-датирования

нагрев со скоростью 0,3 град/сек при автоматической регистрации температуры. Применение криостата в качестве рабочей камеры дает возможность производить нагрев в атмосфере сверхчистого азота, предохраняющего от явлений хемилюминесценции (рис. 1, в).

Наша методика [5] основана на методике крупных включений Д. Флеминга [8]. Способ получения объекта схематически заключается в следующем. Мокрый ситовой анализ полиминеральной фракции 100–140 мкм → (НСI + HF) 10 мин → разделение в тяж. жидк. → кварц 40% HF → 98–99% кварц с отмытой α -активацией. Главной задачей мы полагали получение кварца высокой степени чистоты (контроль чистоты осуществляется наблюдениями под микроскопом). В связи с тем, что определение возраста предполагало сравнение ЕТЛ (естественная ТЛ) с ИТЛ (индуцированная эталонным источником ТЛ), очень важно исключить другие минералы, ибо каждый из них обладает своими дозиметрическими свойствами. Обработка плавиковой кислотой, смывающей активированную (20 мк) поверхность, избавляет нас от учета α -дозы и внесения поправки на селективные свойства кварца к различным видам излучения. При определении годичной дозы учитывается лишь $(\beta + \gamma)$ -компоненты излучения, что несомненно повышает точность датировок, так как возрастает удельный вклад ^{40}K и уменьшается роль U вносящего наибольшую неопре-

Рис. 3. Этапы термолюминесцентного датирования

а – кривые ЕТЛ кварца из различных отложений: 1 – разрез Карукюла ЭССР, 2 – оз. Чокрак, п-ов Керченский, 3 – разрез Пасьва, Архангельская обл.; *б* – моделирование процессов запасаения ТЛ возбуждения от γ – источника ^{60}Co ; *в* – использование теста Эйткена для установления фединга



деленность в величину годичной дозы. Обработанный плавиковой кислотой кварц не обладает свойством сенсibilизации (изменение чувствительности к облучению после прогрева) на глубоких уровнях захвата, что дает возможность прогревать образец перед градуировочным облучением γ -пушкой. На рис. 3, *а* показаны некоторые различные по морфологии кривые ТЛ, наблюдаемые нами для исследованных образцов. Каждый уровень захвата проверяется с точки зрения дозной зависимости и фединга. Как видно на рис. 3, *б*, γ -активация полностью моделирует процесс естественного облучения: морфология всех трех кривых идентична, что является необходимым условием градуировки. Сравнение этих кривых дает информацию о возможной сенсibilизации и насыщении светосуммы на рабочем уровне захвата. В случае насыщения датировка не производится. При работе с более мелкими уровнями захвата ($T_M = 270^\circ$) необходимо оценивать долю фединга с помощью теста Айткина [13] (рис. 3, *в*). Очень благоприятными для датирования являются образцы с двумя глубокими ловушками: результаты датирования, проведенного независимо на каждом пике ТЛ, дают совпадающие результаты. Расчет возраста производится по формуле:

$$T_{\text{лет}} = \frac{\text{ЕТЛ } D_{\text{и}} (\text{рад})}{\text{ИТЛ} (D_{\beta} D_{\gamma} + D_{\text{ф}}) (\text{рад/год})}$$

ЕТЛ, ИТЛ – естественная и индуцированная ТЛ соответственно, $D_{\text{и}}$ – индуцированная доза от эталонного источника, $D_{\beta} D_{\gamma}$ – β , γ – компоненты дозы, $D_{\text{ф}}$ – фоновая доза на глубине отложения (с учетом лишь $(\beta + \gamma)$ компонент: $1\% \text{ K} \rightarrow 113 \text{ мрад}$, $10^{-4}\% \text{ U} \rightarrow 25 \text{ мрад}$, $10^{-4}\% \text{ Th} \rightarrow 7,42 \text{ мрад}$).

Проведенные нами методические исследования не исчерпали проблемы, а лишь показали перспективность дальнейшей работы. Невозможно дать обоснованные пределы ошибки полученных результатов

(воспроизводимость результатов ~15%), ибо формальный математический подсчет не отражает неопределенностей, связанных с возможной неполнотой стирания прогенетической светосуммы, миграцией урана и другими факторами. В настоящее время нам представляется наиболее целесообразным датирование ТЛ-методом опорных разрезов, возраст отдельных слоев которых определен другими хронологическими методами. Это даст возможность найти ориентировочные пределы отклонений ТЛ-датировок. При невозможности датирования другими методами желательно провести серийное опробование отложений по всему разрезу: нормальная возрастная последовательность разногенетических отложений послужила бы доказательством в пользу достоверности полученных данных. Как и все другие геохронологические методы, ТЛ-метод должен применяться в комплексе с другими методами датирования с учетом геологического и палеонтологического материала. Только такой подход обеспечит надежный контроль достоверности полученных дат.

Результаты датирования. До сих пор методом ТЛ мы изучали в основном морские и водно-ледниковые отложения, как более однородные по литологическому составу. Исследовано несколько опорных разрезов, для которых имеется палеонтологическая характеристика и ^{14}C датировки. Большой интерес для уточнения геохронологической шкалы верхнего плейстоцена представляют разрезы с несколькими сериями трансгрессивно-регрессивных отложений в северной части Восточно-Европейской равнины. Нами проведены комплексные исследования в Вагской низине (Архангельская обл.). Группа изученных разрезов находится на правобережном обрыве р. Ваги (приток р. Сев. Двина), вблизи устья р. Колешки. На протяжении нескольких километров здесь обнажается мощный комплекс морских отложений, сложенный сменяющимися пластами песков и глин. В песках часто встречаются скопления створок раковин моллюсков, а в алевролитах — линзы торфа и растительного детрита. Верхняя морена не установлена, и это понятно, так как участок находится в экстрагляциальной зоне валдайского оледенения. Большинство исследователей сопоставляет здешние морские толщи с микулинским межледниковьем [18, 19].

После палинологического изучения разреза Колешки (рис. 4) и проведения серии радиоуглеродных датировок этот вывод, однако, подвергался сомнению. По выводам Э.И. Девятовой [20], сделанным по совокупности спорово-пыльцевых спектров и флористическому составу, изученные разрезы не могут оцениваться микулинскими, а, по всей вероятности, принадлежат средневалдайскому потеплению. В пользу такого заключения говорят и ^{14}C датировки. Учитывая большое значение этих разрезов в уточнении возраста средневалдайского потепления, мы провели в этом районе новые полевые исследования и отобрали образцы для ^{14}C и ТЛ-анализа. Образцы были отобраны с обнажения на правом берегу р. Ваги, примерно в 4 км вверх по течению от разреза Колешки-3 (рис. 4) у дер. Пасьва. В разрезе Пасьва-1 обнажаются два комплекса лагунных отложений,

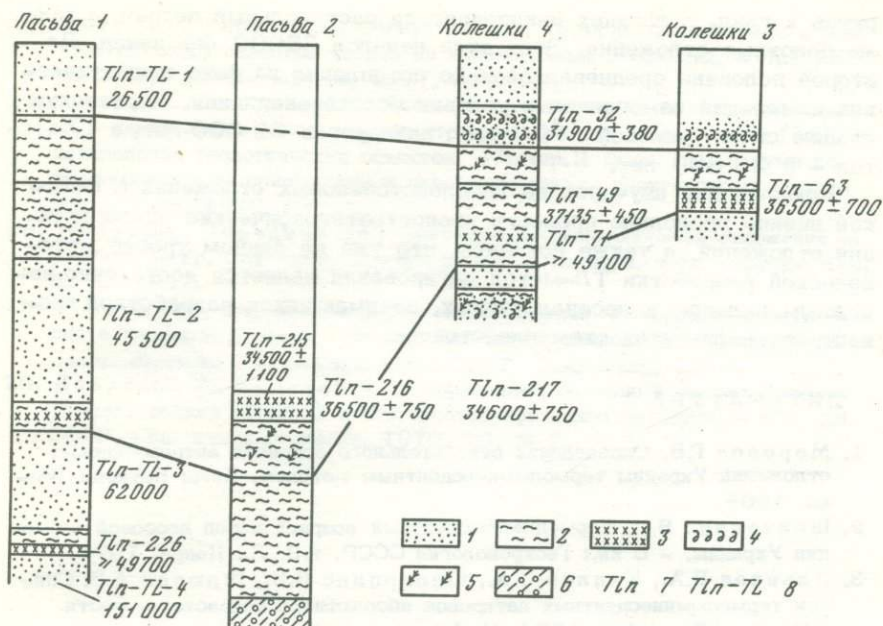


Рис. 4. Хроностратиграфические сопоставления разрезов в Вагской долине

1 - пески, 2 - глины, 3 - торфяные прослойки, 4 - фауна моллюсков, 5 - растительный детрит, 6 - морена, 7 - лабораторный индекс и номер ^{14}C датировок, 8 - лабораторный индекс и номер ТЛ датировок

в разрезе Пасьва-2 алевриты залегают непосредственно на морене. По этим разрезам выполнено по четыре ТЛ- и ^{14}C -датировки.

Однако, необходимо помнить, что при геохронологическом заключении, при формировании этих отложений возможно попадание в них перестроенного материала. Это четко выявляется, например, на спорово-пыльцевых диаграммах по разрезу Колешки [21]. Хотя большинство ТЛ-датировок имеет нормальную последовательность с глубиной, не исключено некоторое "удревнение" из-за неполного стирания прежней светосуммы. Кроме того, по общеизвестным причинам ^{14}C датировки по раковинному материалу склонны к "омоложению", поэтому совпадение датировок по обоим методам можно считать вполне удовлетворительным и провести стратиграфическое сопоставление всех этих разрезов (рис. 4).

В среднелепистоценовой (?) морене залегают глины и алевриты с богатой органикой, а в некоторых разрезах и озерно-болотные отложения, накопившиеся во время микулинского межледниковья. Ранневалдайское оледенение сопровождалось регрессией моря и накоплением песков, которые в некоторых расчистках размыты. Потепление в среднем валдае сопровождалось накоплением глинистых алев-

ритов и глин, в лагунах накапливается растительный детрит, а также болотные отложения. Этот этап начался 35000 лет назад. Во второй половине средневалдайского потепления на фоне климатических изменений изменялись и условия осадконакопления. Переходную стадию смены условий ^{14}C -метод датирует в 32 000 лет, а ТЛ метод — в 26 500 лет.

Комплексное изучение верхнеплейстоценовых отложений в Варской низине позволило провести хроностратиграфические реконструкции отложений, а также показать, что уже на данном уровне методической разработки ТЛ-метод датирования является достаточно надежным вкладом в арсенал ученых, занимающихся разработкой хроностратиграфических схем плейстоцена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Г.В. Определение относительного возраста антропогенных отложений Украины термолюминесцентным методом. Киев: Наукова Думка, 1968.
2. Шелкопляс В.Н. Термолюминесцентный возраст пород лессовой формации Украины. — В кн.: Геохронология СССР, т.3. Л.: Недра, 1974.
3. Ильичев В.А., Каплин П.А., Шелкопляс В.Н., Шлюков А.В. Список термолюминесцентных датировок абсолютного возраста. — Вестн. МГУ. Сер. География. 1974, № 4.
4. Хютт Г.И., Раукас А.В. О перспективах использования термолюминесцентного метода для определения возраста четвертичных отложений. — Бюл. ком. по изучению четв. периода, 1977, № 47. М.: "Наука".
5. Хютт Г.И., Пуннинг Я.-М.К., Смирнов А.В. Методика термолюминесцентного датирования в геологии. — Изв. АН ЭССР. Сер. химия-геология, 1977, № 4.
6. Даниэльс Ф., Бойд Ч., Саундерс Д. Термолюминесценция как средство научного исследования. — УФН, 1953, 1, вып. 2.
7. Aitken M.J., Tite M.S., Reid J. Thermoluminescent dating of ancient ceramics. — Nature, 1964, 202, London.
8. Fleming S.Y. Thermoluminescent dating: refinement of the quartz inclusion method. — Archaeometry, 1970, 12/2.
9. Fleming S.Y., Stoneham D. The subtraction technique of thermoluminescent dating. — Archaeometry, 1973, 15.
10. Fleming S.Y. The pre-dose technique: a new thermoluminescent dating method. — Archaeometry, 1973, 15.
11. Zimmerman D.W. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. — Archaeometry, 1971, 13.
12. Морозов Г.В. Изучение пород ледниковой формации термолюминесцентным методом. — В кн.: Кривые образования междуречья рек Каменки — Ирени. Киев: Наукова Думка, 1976.
13. Aitken M.Y., Zimmerman D.W., Fleming S.Y. Thermoluminescent dating of ancient pottery. — Nature, 1968, 219, N 5153, Ang. 3.
14. Han M.S., Ralph E.K. Some uncertainties in thermoluminescent dating. — Proceedings of the third International Conference of Luminescence Dosimetry, Ris 11-14, 1971.
15. Tite M.S. Thermoluminescent dating of ancient ceramics: a reassessment. — Archaeology, 1966, 9.

16. Хютт Г.И., Варес К.Х., Смирнов А.В. Термолюминесцентные и дозиметрические свойства кварца из четвертичных отложений. — Изв. АН ЭССР. Сер. химия-геология, 1977, № 4.
17. Хютт Г.И., Смирнов А.В. Дозиметрические свойства природного кварца и перспективы использования его для термолюминесцентного (ТЛ) датирования геологических объектов. — Матер. II Всес. симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Рига, 1976.
18. Жузе А.П., Порецкий В.С. Диатомовые межледниковые отложения по р. Ваге. — Тр. Сов. секц. междунар. ассоц. по изуч. четв. периода, Вып. 1, Л., 1937.
19. Лосева Э.И. Диатомовые водоросли отложений бореальной трансгрессии в бассейне р. Ваги. — В кн.: Геология и палеонтология плейстоцена Северо-Востока Европейской части СССР. Сыктывкар, 1973.
20. Девятова Э., Пуннинг Я.М. Верхнеплейстоценовый разрез Колешки (Архангельская область) и его стратиграфическое значение. — Изв. АН СССР. Сер. химия-геология, 1976, 25, № 2.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА ДОЗНУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ Si ПРИ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ ДАТИРОВАНИИ

Определение абсолютного возраста термолюминесцентным (ТЛ) методом основано на измерении запасенной в природном дозиметре (например, в кварце) светосуммы $S(r)$ за некоторое время от t_0 до t в предположении, что в момент времени t_0 $S(r) = 0$ накопленная светосумма пропорциональна поглощенной дозе от естественных радиоактивных элементов.

Величина накопленной в дозиметре светосуммы зависит от значений параметров центров захвата электронов; концентрации центров захвата электронов; сечения захвата электронов, освобожденных ионизирующим излучением в дозиметре; от мощности дозы различных видов излучения. В общем случае скорость заполнения электронами центров захвата при действии ионизирующего излучения выражается уравнением [1]

$$\frac{dN}{dt} = aP(N_0 - N) - N\eta, \quad (1)$$

где a — относительное число центров захвата, заполняемых при действии единичной дозы (единичная дозная чувствительность), рад⁻¹; N_0 — число центров захвата с энергетической глубиной E до начала облучения; η — постоянная высвечивания центра захвата, сек⁻¹ при температуре Т°К; P — мощность дозы, рад/сек.

После интегрирования уравнения (1) и преобразований получим уравнение для расчета возраста:

$$t = \frac{\ln \frac{S_\infty}{\Delta S}}{\eta + aP}, \quad (2)$$

где S_∞ — светосумма при $D \rightarrow \infty$; $\Delta S = S_\infty - S(t)$. Для линейного участка кривой насыщения уравнение (2) может быть преобразовано в уравнение (3), которое обычно используется для определения возраста [2]:

$$t = \frac{S(t)}{\sum_{\alpha, \beta, \gamma} a(s) \cdot P}, \quad (3)$$

где $a(s) = a \cdot S \infty \frac{y.e.}{\text{рад}}$ для α , β и γ -излучения; P — мощность дозы,

рад/год от α , β и γ -излучения. Не останавливаясь на подобном анализе уравнений (2) и (3) отметим, что в первую очередь для расчета возраста необходимо знать дозную чувствительность определяемого образца. Дозная чувствительность $a(s)$ для расчета по уравнению (3) может быть найдена двумя способами:

а) добавляем известной дозы ионизирующего излучения D_L к неизвестной дозе, т.е.

$$a(S) = \frac{[S(\tau) + S_L] - S(\tau)}{D_L}; \quad (4)$$

б) уничтожением природной светосуммы с последующим ее восстановлением в лабораторных условиях, т.е.

$$a(S) = \frac{S_L}{D_L}. \quad (5)$$

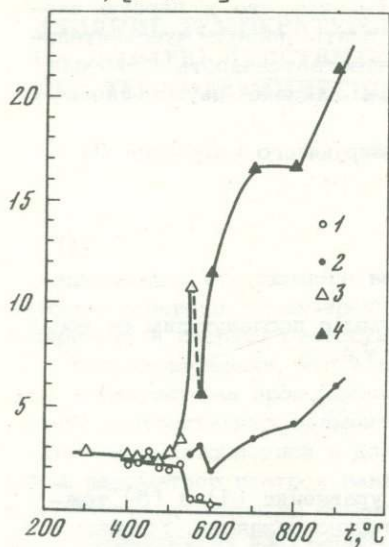
Несмотря на то, что математически уравнения (4) и (5) тождественны, физический смысл их существенно различен. Уравнение (4) позволяет получить дозную чувствительность образца, сформированного в естественных условиях.

Второй способ определения дозной чувствительности связан со "стиранием" (дренированием) накопленной природной светосуммы каким-либо способом (отжиг, ультрафиолетовое облучение). Чаще всего используется дренирование образца нагреванием до температур выше максимума ТЛ природного пика. При таком способе дренирования может изменяться концентрация атомных эффектов и их распределение в ТЛ-дозиметре. Если при отжиге материал дозиметра претерпевает полиморфное превращение, то в результате перестройки первоначальной структуры концентрация и распределение дефектов изменяются еще в большей степени [3].

В настоящей работе исследовалось влияние температуры отжига на дозную чувствительность образцов кварцевого песка и монокристаллического природного кварца. Образцы по данным рентгеновского анализа до отжига и после отжига имели структуру α -кварца. Препараты для экспериментов имели одинаковую дисперсность ($100 \div 200$ мкм), отжиг производился в течение одного часа, температура измерялась с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$, облучение производилось источником $^{90}\text{Sr} = ^{90}\text{Y}$ с мощностью дозы β -излучения $1 \cdot 10^4$ рад/час, светосуммы S_L определялась по площади высокотемпературного пика ТЛ ($t_m > 200^\circ\text{C}$). Результаты эксперимента для поглощенной дозы $45 \cdot 10^3$ рад представлены на рисунке.

Рисунок показывает, что выход ТЛ при одной и той же поглощенной дозе существенно зависит от температуры предварительного отжига. Для температур предварительного отжига больше 500° дозная чувствительность есть функция температуры отжига. Для ис-

$a(S) \cdot 10^{-2}, [y.e./рад]$



Зависимость дозой чувствительности от температуры предварительного отжига

1 - кварцевый песок, $t_m = 300 \pm 5^\circ$; 2 - кварцевый песок, $t_m = 250 \pm 15^\circ$; 3 - монокристаллический кварц, $t_m = 250 \pm 15^\circ$; 4 - монокристаллический кварц, $t_m = 250 \pm 15^\circ$

следованных образцов отмечается минимум выхода ТЛ в области $\alpha \rightarrow \beta$ превращения кварца (575°) и плато в области превращения β -кварц $\rightarrow \beta_2$ - тридимит. Это явление находится в согласии с данными по увеличению концентраций вакансий при движении дислокаций при

$\alpha \rightarrow \beta$ переходе кварца и его повышенной реакционной способностью в этой области [4, 5]. В работе У. Медлина [6] отмечается также, что в термолуминесценции кварца примесные ионы играют второстепенную роль, а основное влияние оказывают решеточные дефекты, что также согласуется с полученными результатами.

Особое внимание обращает на себя то, что после полиморфного превращения наблюдается изменение температуры максимума термолуминесценции, что может быть связано с изменением параметров центра захвата, т.е. функция $a(S) = f(T)$ по сути претерпевает разрыв. Так, для кварцевого песка температура максимума (t_m) пика ТЛ до температур отжига ниже до 600°C лежит в пределах $300 \pm 5^\circ\text{C}$, а для температур отжига выше 600° в пределах $250 \pm 15^\circ\text{C}$. Для монокристаллического кварца наблюдается обратная зависимость: до температур отжига ниже $600^\circ - t_m = 250 \pm 15^\circ\text{C}$, а выше $600^\circ - t_m = 290 \pm 15^\circ\text{C}$. Совершенно очевидно, что изменение дозой чувствительности, т.е. изменение концентрации центров захвата N_0 или изменение параметров центров захвата (η, a) в уравнениях (1-3) в процессе лабораторной обработки недопустимо при определении возраста. Следовательно, дренирование отжигом можно рекомендовать с большой осторожностью и только до температур меньше 500°C . Аналогичный вывод сделан в работе Кауфхольда и Герра [7] для флюорита, но причину нелинейной зависимости дозой чувствительности флюорита авторы видят в различии скоростей отжига различных ловушек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат, 1970.
2. Тайт М. Науки о Земле, 57, Физика минералов. М.: "Мир", 1971, стр. 120.
3. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1971.
4. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
5. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакция в смесях твердых веществ. М.: Госстройиздат, 1961.
6. Медлин У. Наука о Земле, 57, Физика минералов. М.: Мир, 1971, стр. 87.
7. Кауфхольд Дж., Герр У. Науки о Земле, 57, Физика минералов, М.: Мир, 1971, стр. 167.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ СКОРОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ДОЗЫ ПРИ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ ДАТИРОВАНИИ

Светосумма ТЛ, накопленная за время τ , может быть выражена на уравнением (см. предыдущую статью):

$$S(\tau) = S_{\infty} \{1 - \exp[-(\eta + aP)\tau]\}, \quad (1)$$

где S_{∞} — светосумма при дозе, стремящейся к бесконечности. Уравнение (1) может быть использовано для расчета времени накопления светосуммы (возраста):

$$\tau = \frac{\ln \frac{S_{\infty}}{\Delta S}}{\eta + aP}, \quad (2)$$

где $\Delta S = S_{\infty} - S(\tau)$.

При значениях $(\eta + aP) < 0,1$ уравнение (1) может быть приближенно записано в виде линейного уравнения:

$$S(\tau) = S_{\infty}(\eta + aP)\tau. \quad (3)$$

Считая, что $\eta \ll aP$, получим обычное уравнение для расчета возраста ТЛ-методом (1, 2, 3).

$$\tau = \frac{S\tau}{a(S) \cdot P}, \quad (4)$$

где $a(S) = a \cdot S_{\infty}$ — экспериментально определяемая дозная чувствительность природного дозиметра, у.е./рад.

В настоящей работе не рассмотрены такие вопросы как функциональная связь накопленной светосуммы в детекторе с параметрами ТЛ и мощностью дозы, границы применимости уравнения (4) и проблемы, связанные с исследованиями процессов, ведущих к "стиранию" светосуммы, которые должны быть предметом специального исследования. Остановимся лишь на одном из важных вопросов, дающем существенный вклад в ошибку при определении возраста — расчете скорости накопления дозы.

В литературе приводятся различные способы определения скорости накопления дозы. Среди них можно выделить два основных направления: 1) расчет скорости накопления по известной концентрации радиоактивных элементов, 2) прямое определение скорости накопления дозиметрами.

Методики расчета не всегда достаточно полно отражают факторы, определяющие скорость накопления дозы, и погрешности расчета могут существенно влиять на полученные результаты.

М. Тайт [1] определял скорость накопления дозы по полному поглощению всего радиоактивного излучения в среде и вводил коэффициент чувствительности для α -излучения $K=0,1$, не обосновывая его достаточно строго экспериментально. Содержание радиоактивных элементов определялось относительным радиометрическим методом, что не дает возможности сравнить полученные результаты с другими расчетами. Д. Циммерман [3] определял скорость накопления дозы в тонких (порядка нескольких микрон) зернах с учетом тормозной способности α -частиц. Методика расчета дозы β - и γ -излучения им не приводится. Концентрация радиоэлементов также определялась относительным радиометрическим методом.

И. Каул и другие [4] определяли скорость накопления дозы в кристаллах дымчатого кварца, отделенных от радиоактивных жил нерадиоактивным слоем. При расчете не учитывалось многократное рассеяние γ -излучения в среде, что приводит к значительной ошибке. В работе Г.В. Морозова [5] нет методики расчета скорости накопления дозы. В. Мейдал [6] определял скорость накопления дозы, используя термолуминесцентные дозиметры $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$. Этим методом измеряется лишь γ -составляющая и неопределенная часть β -составляющей дозы.

В настоящей работе на основании модельных представлений дан вариант расчета, позволяющий провести приближенный, но достаточно строгий расчет скорости накопления дозы в естественных средах. Мощность дозы от радиоактивных элементов, распределенных в поглощающей среде, может быть рассчитан с учетом следующих условий.

1. Однородная поглощающая среда с равномерно распределенными точечными источниками и детекторами.

а) γ -излучение. Мощность дозы γ -излучения от i -линии спектра j -го изотопа в этих условиях может быть вычислена для центра излучающей сферы.

$$P(\gamma)_{i,j} = \int_0^r C_j \cdot 10^3 \cdot \rho \cdot K_{\gamma,i} \cdot f_i \cdot B_{D,i}(x) \frac{\exp(-\mu_i x)}{x^2} 4\pi x^2 dx, \quad (5)$$

где C_j - удельная активность j -изотопа, кюри/г; ρ - плотность среды, г/см³; $K_{\gamma,i}$ - дифференциальная γ -постоянная, $\frac{\text{Р} \cdot \text{см}^2}{\text{час} \cdot \text{мкюри}}$,
 $f_i = 0,88 \frac{\mu_{e,i}(Z)}{\mu_{e,i}(\text{возд.})}$ рад/р - коэффициент перевода экспозиционной до-

зы в поглощенную для среды с эффективным атомным номером Z ; $\mu_{e,i}(\text{возд.})$ и $\mu_{e,i}(Z)$ - коэффициенты электронного преобразования в поглощающей среде (Z) и в воздухе, см²/г; μ_i - коэффициент ослабления γ -излучения с энергией E_i в среде; $B_{D,i}(x)$ - дозовый

Таблица 1

Мощность дозы от естественных радиоактивных элементов (при

Радиоактивные элементы и ряды	Концентрация, г/г	Удельная активность Ки/г
^{238}U + ПР*	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,33 \cdot 10^{-13}$
^{226}Ra + ПР	$3,33 \cdot 10^{-13}$	$3,33 \cdot 10^{-13}$
^{235}U + ПР	$7,1 \cdot 10^{-9}$	$1,52 \cdot 10^{-14}^{**}$
^{232}Th + ПР	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-13}$
^{40}K	$1 \cdot 10^{-2}$	$8,17 \cdot 10^{-12}^{**}$

* ПР – продукты распада. ** – с учетом содержания в естественной смеси изотопов.

фактор накопления, учитывающий вклад рассеянного γ -излучения в мощность дозы.

Представив дозовый фактор накопления в экспоненциальной форме [7] и интегрируя уравнение (5), получим мощность дозы в центре сферы радиуса r . При $r \rightarrow \infty$, получим:

$$F(\gamma)_{i,j} = C_j \cdot 10^3 \cdot \rho \cdot K_{\gamma,i} \cdot f_i \cdot \frac{4\pi}{\mu_i} \left(\frac{A_i}{1+a_{1,i}} + \frac{1-A_i}{1+a_{2,i}} \right). \quad (6)$$

б) α - и β -излучение. Мощность дозы в однородной среде или в среде, имеющей следующие параметры:

- (1) C (детектор) = C (порода), т.е. концентрация радиоактивных изотопов одинакова в детекторе (кварц) и окружающей среде (порода),
- (2) C (детектор) $\ll C$ (порода), но линейные размеры детектора (2а) меньше пробега α -частиц (для дозы α -излучения) или β -частиц, (для дозы β -излучения),

может быть вычислена по уравнению:

$$P(\alpha, \beta)_{i,j} = 1,6 \cdot 10^{-8} \cdot C_j \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3,6 \cdot 10^3 \sum_i p_i \Sigma_i = \\ = 1,87 \cdot 10^{10} C_j \sum_i p_i \Sigma_i \left[\frac{\text{рад}}{\text{год}} \right], \quad (7)$$

где p_i – относительное содержание в спектре j -го изотопа частиц с энергией E_i .

В табл. 1 приведен расчет мощности дозы α, β, γ -излучения для рядов урана и тория, находящихся в радиоактивном равновесии с

радиоактивном равновесии) в бесконечной поглощающей среде

Мощность дозы, мрад/год			
γ -излучения (при $\rho = 2,3$ г/см ³)	β -излучение	α -излучение	Сумма
27,34	11,18	265,98	304,5
23,25	6,33	181,49	211,0
0,55	0,14	1,18	1,87
7,65	2,61	74,24	84,5
45,72	59,64	-	105,3

продуктами распада, а также для ^{40}K в однородной поглощающей среде. При расчете ρ и Z брались для бетона, остальные данные из справочников [8, 9].

2. Детекторы радиуса a распределены в однородной среде. При условии, что радиус детектора больше пробега α -частиц, а диаметр — меньше пробега β -частиц, т.е. $a > R_\alpha$, но $2a < R_\beta$ среда может считаться однородной для проникающего β и γ -излучения и мощность дозы γ - и β -излучения рассчитывается по уравнениям для однородной сплошной среды.

Мощность дозы α -излучения определяется плотностью потока α -частиц на поверхность детектора из окружающей детектор среды. Полагая, что на длине полного пробега α -частиц не происходит существенного ослабления потока (существенно меняется лишь энергия α -частиц), получим:

$$F(a)_{i,j} = \int_a^{a+R_2} \frac{C_j \cdot \rho \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \sum_i p_i}{4\pi x^2} dx = C_j \cdot \rho \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \sum_i p_i R_{\alpha,i} \quad (8)$$

Если расстояние между поверхностями детекторов " b " меньше пробега α -частиц, то плотность потока α -частиц на поверхность детектора будет меньше, чем дается уравнением [8]:

$$F(a)_{i,j} = C_j \cdot \rho \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \cdot b \cdot \sum_i p_i \quad (9)$$

Доза от α -частиц в сферическом детекторе с радиусом больше R_α создается только на длине свободного пробега α -частиц. Мощ-

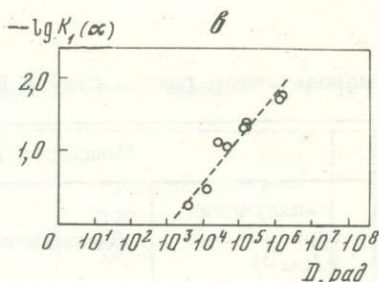
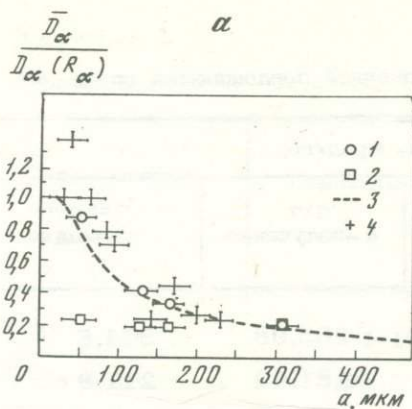
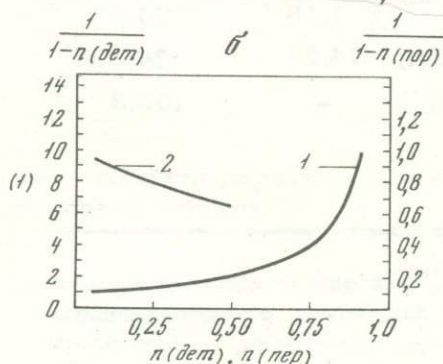


Рис. 1. Зависимость средней дозы $\bar{D}(\alpha)$ α -излучения от радиуса сферических детекторов a —1— природная светосумма (эксперимент), 2 — светосумма наведена γ -излучением (эксперимент), 3 — расчет $\bar{D}(\alpha)$ по уравнению (11), 4 — расчет по данным С. Флеминга [2]; б — изменение эффективной концентрации радиоактивных элементов в валовой пробе с учетом концентрации нерадиоактивных включений (1) и пористости (2); в — относительная чувствительность кварца к α -излучению как функция поглощения дозы $K(\alpha) = S(\alpha)/S(\gamma)$ при $D(\alpha) = D(\gamma)$.



ность дозы для средней энергии \bar{E}_α равна:

$$P(\alpha)_{i,j} = 1,6 \cdot 10^{-8} \cdot F(\alpha)_{i,j} \sum_i p_i \frac{\bar{E}_{\alpha,i}}{R_{\alpha,i} \cdot \rho} \quad (\text{рад/сек}). \quad (10)$$

Средняя доза $\bar{D}(\alpha)$ от α -излучения, пропорциональная регистрируемой светосумме ТЛ, для сферического детектора может быть определена из соотношения:

$$\bar{D}(\alpha) = D(R_\alpha) \left[1 - \left(\frac{a - R_\alpha}{a} \right)^3 \right]. \quad (11)$$

Соотношение (10) было проверено нами экспериментально на образцах кварцевого песка с естественной ТЛ. На рис. 1, а представлены наши расчетные и экспериментальные данные и данные С. Флеминга [2] по выходу ТЛ для различных фракций кварца. Отметим, что С. Флеминг затруднялся объяснить полученную экспериментальную зависимость. На этом же рисунке приведены результаты по исследованию влияния дисперсности детекторов на чувстви-

тельность их к γ -излучению. Можно видеть, что в пределах ошибки опыта дозная чувствительность к γ -излучению не зависит от размеров детекторов.

3. Детекторы распределены в дисперсной среде с пустотами. На расчет мощности дозы γ - и β -излучения при условии, что линейные размеры детекторов и пустот меньше пробега β -частиц, изменение условий распределения не должно существенно сказываться.

Для расчета дозы α -излучения необходимо учитывать истинную концентрацию α -радиоактивных элементов вокруг детектора. При содержании детекторов n (дет.) и пористости среды n (пор.) имеем:

$$C(\text{порода}) = [1 - n(\text{дет.})]^{-1} C(\text{валовая}),$$

$$C'(\text{порода}) = [1 + n(\text{пор.})]^{-1} C(\text{порода}),$$

где C (порода), C' (порода) – концентрации α -радиоактивных элементов в окружающей детектор породе без учета и с учетом пористости;

C (валовая) – концентрация α -радиоактивных элементов в валовой пробе (без отделения детекторов).

На рис. 1, б приведен график зависимости C и C' от концентрации детекторов и пористости.

4. Эффективность запасаения светосуммы от различных видов излучения. Относительная эффективность действия α -излучения на кварц изучалась на эталонном источнике ^{239}Pu ($\Phi = 8 \cdot 10^8 \pm$

$\pm 20\%$ $\frac{\text{част.}}{\text{мин}}$ в угол 2π). Кварцевый порошок с размером зерен

меньше пробега α -частиц насыпался на поверхность плоского источника слоем, равным полному пробегу α -частиц. Из условий полного поглощения α -частиц в образце рассчитывалась доза α -излучения в радах.

Полученная светосумма ТЛ сравнивалась с выходом ТЛ для такой же дозы от γ -излучения для высокотемпературного пика ТЛ. Результаты экспериментов представлены на рис. 1, в. Уменьшение эффективности с ростом дозы α -излучения может быть связано с процессами радиационного фединга (потери светосуммы в результате действия ионизирующего излучения).

При расчете вклада α -излучения в суммарную дозу необходимо учитывать эффективность действия α -излучения на детектор. В общем виде относительный вклад $n(\alpha)$ в светосумму ТЛ дозы α -излучения $D(\alpha)$ при эффективности $K(\alpha)$ равен:

$$n(\alpha) = K(\alpha)D(\alpha). \quad (12)$$

Эффективность запасаения светосуммы при действии электромагнитного (γ и рентгеновского) и электронного (β -частицы и электроны) излучения в соответствии с механизмом передачи энергии веществу должна быть одинакова. Возможные отклонения от единицы могут быть связаны с некорректным расчетом дозы.

5. Влияние радиоактивного равновесия на скорость накопления дозы. Радиоактивное равновесие в ряде ^{232}Th устанавливается сравнительно быстро и поэтому не может оказать заметного влияния на расчет.

Таблица 2

Влияние размаха варьирования некоторых параметров на определение возраста ТЛ-методом (возраст модельного образца $7 \cdot 10^5$ лет)

Параметр	Размах варьирования для серии	Значение параметров для модельного образца	Возраст, 10^5 лет																	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10								
Плотность породы	$1,5 \div 3,0$	-----																		
ρ , г/см ³		$2,5 \pm 0,2$																		
Дозная чувствительность к α -излучению $K(a)$	$0,1 \div 1,0$	-----																		
		$0,3 \pm 0,1$																		
Степень равновесия уран-радия, $K(Ra)$	$0,5 \div 2,0$	-----																		
		$1,0 \pm 0,2$																		
Содержание кварца в породе, SiO ₂ %	$5 \div 95$	-----																		
		15 ± 5																		
Пористость n (пор.), %	$5 \div 50$	-----																		
		40 ± 10																		
Радиус детекторов (кварц) a , мкм	$20 \div 500$	-----																		
		270 ± 80																		
Абс. погрешность определения элементов в породе																				
$C(U)$	$\pm 20\%$	$\pm 20\%$																		
$C(Th)$	$\pm 15\%$	$\pm 15\%$																		
$C(K)$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$																		

В ряду ^{238}U может происходить существенное нарушение равновесия $K(Ra)$ как в сторону накопления радия и продуктов его распада, так и в сторону уменьшения [10], причем за геологически длительные промежутки времени степень отклонения от равновесия может изменяться. Таким образом, определение степени равновесности в отбираемой пробе не дает возможности точно учесть вклад различных продуктов распада урана в мощность дозы за весь период облучения детектора. Оценка вклада неравновесности (n) в ряду урана может быть произведена по уравнению:

$$n = 0,307 + 0,693K(Ra), \quad (13)$$

$$P_{эфф.} = n \cdot P_{равн.}, \quad (14)$$

где $P_{равн.}$ — мощность дозы в урановом ряду при равновесии.

Оценки влияния различных факторов на определяемый абсолютный возраст производились для модельного образца с содержанием радиоактивных элементов в концентрациях близких к кларковым:

$$C(U) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ г/г} \pm 20\%,$$

$$C(\text{Th}) = 10 \cdot 10^{-6} \text{ г/г} \pm 15\%$$

$$C(\text{K}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ г/г} \pm 2\%$$

запасенная светосумма $S(r) = 2 \cdot 10^3$ у.е., доза $D = 4 \cdot 10^5$ рад,
дозная чувствительность $\frac{S}{D} = 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{у.е.}}{\text{рад}}$.

В табл. 2 приведены результаты расчета возраста для максимального и минимального варьирования параметров. При расчете учитывалось в каждом случае изменение только одного параметра, тогда как остальные принимались постоянными. Можно видеть, что основной вклад в погрешность при определении возраста дают параметры, связанные с дозой α -излучения — эффективность $K(\alpha)$ и размеры детекторов. Если вариации размеров детекторов могут быть сведены к минимуму, то эффективность действия α -излучения на детектор не может быть в настоящее время определена достаточно точно. Для устранения вклада α -излучения в дозу можно использовать детекторы относительно больших размеров ($a > 100$ мк), с поверхности которых травлением в плавиковой кислоте предварительно снят слой вещества толщиной больше пробега α -частиц. Необходимо учитывать, что при такой процедуре может происходить изменение дозной чувствительности, а также появляться хемилюминесценция за счет разрыхления и увеличения площади поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тайт М. — Науки о Земле, 37, Физика минералов. М.: Мир, 1971, стр. 120.
2. Fleming S.D. Thermoluminescence of Geologic Materials. 7, 8. Montreal, Canadian Acad. Press, 1968.
3. Zimmerman D.I., Archaeometry, 1971, 13, 129–52.
4. Каул И., Баттачария Р., Толпади С. Наука о Земле, 37, Физика минералов. М.: Мир, 1971, стр. 158.
5. Морозов Г.В. Определение относительного возраста антропогенных отложений Украины термолюминесцентным методом. Киев: Наукова Думка, 1968.
6. Mejdahl V. Progress in TL-Dating at Riso. — "Proceedings of the 11-th International Conference on Luminiscence Dosimetry", 1971, 3.
7. Кимелль Л.Н., Машкович С.П. Защита от ионизирующих излучений. М.: Атомиздат, 1972.
8. Гусев Н.Г., Машкович В.П., Вербицкий Б.В. Радиоактивные изотопы как гамма-излучатели. М.: Атомиздат, 1964.
9. Справочник по ядерной физике. М.: Физматгиз, 1963.
10. Евсеева Л.С. и др. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Атомиздат, 1974.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ИНВЕРСИИ ПАЛЕОМАГНИТНЫХ ЭПОХ БРЮНЕС-МАТУЯМА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Плиоцен-плейстоценовые отложения Приазовья давно изучаются и продолжают изучаться. По району имеются многочисленные находки фауны млекопитающих, палинологические данные, палеомагнитные определения, хорошо изучены горизонты погребенных почв и т.д. Все эти факторы и определяли выбор данного района для сравнения и оценки результатов разрабатываемого термолюминесцентного (ТЛ) метода с данными традиционных стратиграфических методов.

В разрезе, известном в геологической литературе как разрез Чумбур-Коса (между сс. Чумбрское и Семибалка) на Южном берегу Таганрогского залива Азовского моря, из лиманно-морских и покровных отложений были отобраны образцы на палеомагнитный и термолюминесцентный анализы. По данным палеомагнитных определений, в отложениях разреза зафиксированы зоны прямой и обратной полярностей. Граница зон проходит под второй доднепровской погребенной почвой. Ранее этот разрез изучен А.А. Величко, А.К. Марковой и М.А. Певзнером [1], которые данную границу (определенную в тех же слоях) однозначно идентифицировали как инверсию Брюнес-Матуяма (примерно 690 тыс. лет назад). Данный вывод был сделан ими на основании результатов комплексного палеогеографического анализа разрезов Приазовья. Они же выявили, что инверсия Брюнес-Матуяма проходит в отложении с тираспольской фауной.

Мы определили термолюминесцентным методом возраст осадочных пород выше инверсии Брюнес-Матуяма (обр. Ч-13) и ниже инверсии (обр. Ч-14).

Методика определения была следующей.

1. Радиоактивные элементы: U, Th определялись химически с погрешностью до 20%, а ^{40}K — с погрешностью 2%.
2. Скорость накопления поглощенной кварцем дозы определялась по предлагаемой нами методике.
3. Из образцов выделялась фракция кварца с диаметром зерен 0,10-0,14 мм¹.

Для удаления карбонатов и окислов металлов кварц обрабатывался смесью соляной и азотной кислот и промывался водой и спир-

¹ По методике Института геологии ЭССР.

Результаты ТЛ и ПМ исследований новейших отложений разре-
за Чумбур-Коса

Параметры	Образец	
	Ч-14	Ч-13
Содержание урана, г/г	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Содержание тория, г/г	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Содержание калия, г/г	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Содержание кварца в поро- де, %	30	5
Пористость, %	40	40
Радиус детекторов (кварц), мкм	50 ± 70	50 ± 70
Эффективность к α -излучению	0,20	0,20
Степень равновесия уран- радия (условн.)	1,0	1,0
Скорость накопления погло- щенной дозы, рад/год	$0,498 \pm 0,080$	$0,672 \pm 0,100$
Чувствительность, 1/рад	$9,46 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
Возраст - ТЛ, тыс. лет	740 ± 150	480 ± 100
Возраст - ПМ, тыс. лет	более 690	менее 690

том. На монофракции кварца снималась природная светосумма ТЛ. При этом определялась площадь под кривой ТЛ.

4. Дозная чувствительность образцов определялась на бетаис-
точнике $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ с мощностью дозы $25 \cdot 10^3$ рад/час. Образцы об-
лучались без предварительного дренирования природной ТЛ, т.е.
искусственно наведенная ТЛ прибавлялась к природной ТЛ. Допус-
калось, что предшествующая природная светосумма накапливалась
в образце по одинаковому закону с искусственной. Для устранения
влияния на снимаемую светосумму ТЛ облученных образцов низко-
температурных пиков применялся метод термической чистки. Метод
заключался в том, что природный и облученный образцы наг-
ревались и выдерживались определенное время при одной и той
же температуре, гарантирующей отжиг низкотемпературных пи-
ков.

5. При расчете ТЛ возраста эффективность α -излучения прини-
малась равной 20% от эффективности β - и γ -излучений.

Результаты термолюминесцентных и палеомагнитных исследований новейших отложений разреза Чумбур-Коса приведены в таблице.

Как видно из результатов, ТЛ-определения хорошо согласуются с палеомагнитными. Каждое из определений ТЛ-возраста проводилось на 5 дублях. Ошибки определения ТЛ-возраста в наших датировках не ниже 25% и вероятно могут быть снижены при усовершенствовании методики и аппаратуры¹.

¹ Величко А.А., Маркова А.К., Певзнер М.А. Палеомагнитные исследования антропогенных аллювиальных, лиманно-морских и покровных отложений: В кн.: Главное геомагнитное поле и проблемы палеомагнетизма. М., 1976.

В. Л. Кошкин, Л. Л. Кашкаров

ДАТИРОВАНИЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПЕПЛОВ ПО ТРЕКАМ ДЕЛЕНИЯ U

В настоящее время широкое применение нашел трековый метод определения возраста природных объектов [1-6]. Наиболее сложной частью этого процесса датирования является подсчет спонтанных треков, плотность которых сравнительно мала для молодых отложений.

Целью статьи является изложение предварительных результатов, полученных при отработке методики травления для подсчета плотности спонтанных треков деления ^{238}U в образцах вулканических пеплов с целью их датирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

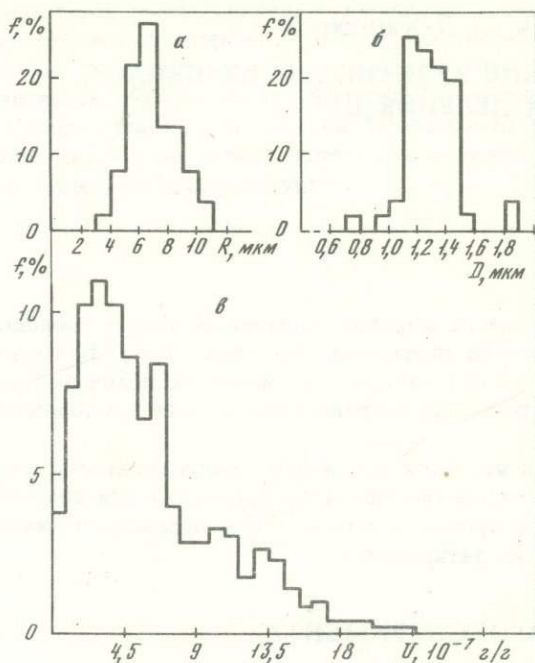
В образце вулканического пепла (Акчагыл, Кавказ) подходящими для изучения треков оказались следующие минералы: плагиоклаз, роговая обманка, биотит, стекло, апатит, циркон. Размеры пластинок биотита до 2 мм, зерен остальных минералов - < 200 мкм.

Методика состояла из следующих операций:

1. Отбор и идентификация исследуемых минералов с помощью нескольких методов. Сначала проба обогащалась на бромформе. Стекло, плагиоклаз и биотит оставались в легкой, а апатит, циркон, роговая обманка составляли тяжелую фракцию. Определение стекла, плагиоклаза, биотита, роговой обманки не составляло трудностей, и они отбирались вручную под биноклем. Кристаллы циркона и апатита из-за очень малых размеров (50-100 мкм) идентифицировались рентгенофазовым анализом сотрудником лаборатории Космохимии ГЕОХИ АН СССР С.А. Стахеевой. Для наиболее простого и надежного определения минералов использовалось облучение калиброванным источником ^{252}Cf и последующим избирательным травлением. Применяя этот способ, мы отделили апатит от пироксена травлением в растворе WN , предложенным группой Д. Лал. Все эти указанные выше методы позволили выделить 6 мономинеральных фракций.

2. Из-за малых размеров минералы упаковывали в эпоксидные таблетки. Это значительно упрощало шлифование и травление образцов.

3. Для идентификации треков в каждом минерале были измерены для данных условий травления длины (R) и диаметры (D) нейтронно-индуцированных треков. Измерения проводились на модерни-



Гистограммы распределения длин (а) и диаметров (б), в - урана в биотите (внешняя сторона)

зированном микроскопе МИМ-8М при 1000-кратном увеличении в проходящем и отраженном свете. Для определения средних значений строились гистограммы (рис. а, б). Для стекла измерялся только диаметр треков, так как из-за большой скорости травли ненарушенной поверхности треки имели вид неглубоких овальных ямок. Были получены такие интервалы длин треков: для биота - 4-12 мкм, апатита - 4-9 мкм, плагиоклаза 2-6 мкм, роговой обманки - 2-18 мкм.

4. Гистограммы распределения длин и диаметров позволяют провести точную идентификацию спонтанных треков. Исключение составляет стекло. В исследованных нами образцах стекол было очень много включений и пузырьков, которые в результате химического воздействия давали ямки травления, похожие на треки. В остальных минералах треки четко отличались конусообразной формой и размерами от дефектов и дислокаций.

5. Микрораспределение U измерялось методом подсчета индуцированных треков на равных площадях различных кристаллов. Для определения средней концентрации U и неоднородности его распределения строились гистограммы (рис. в).

Результаты измерений. В таблице приведены результаты методических исследований шести минералов: плагиоклаза, роговой обман-

ки, биотита, стекла, апатита, циркона; указаны условия травления треков, параметры R и D . Данные по средним концентрациям U были получены методом треков по плотности нейтронно-индуцированных осколков деления ^{235}U . Содержание U подсчитывали, исходя из известной концентрации урана в эталонном стекле NBS, USA ($C_u = 7,21 \cdot 10^{-8}$ г/г), облучаемом одновременно с исследуемыми образцами. Характер микрораспределения урана в минералах определяли по плотности индуцированных треков. Все минералы, за исключением биотита, отличаются гомогенностью распределения U .

Значения оптимальных потоков тепловых нейтронов для наведения в минерале плотности индуцированных треков $\sim 10^6$ трек \cdot см $^{-2}$ были оценены, исходя из известных величин потоков при стандартных условиях облучения.

В последней графе таблицы те наименьшие значения возраста, которые могут быть определены трековым методом для данных минералов рассчитаны с учетом концентрации урана. Допускалось, что возможно измерение плотности спонтанных треков ~ 100 трек \cdot см $^{-2}$ [7].

Обсуждение результатов. Полученные данные указывают, что наиболее подходящим для определения возраста вулканических пеплов материалом являются апатит и циркон. Как видно из таблицы, в этих минералах содержится максимальное количество урана, однородно распределенного. Необходимо отметить, что апатит выгодно отличается от циркона значительно более легкими условиями травления.

Для других минералов, концентрация урана в которых значительно меньше ($\sim 10^{-1}$ г/г), минимальный возраст превышает несколько млн. лет, т.е. находится на пределе датирования пеплов четвертичного периода. Вместе с тем для этих минералов возможно измерение плотности треков, обусловленных как собственной концентрацией урана (плотность треков на внутреннем срезе), так и повышенным содержанием урана вблизи поверхности кристаллов. Как видно из табл., для некоторых кристаллов плагиоклаза концентрация урана на внешней поверхности на два порядка превышала содержание U в самом кристалле. Точная идентификация случаев сростков (плагиоклаз - стекло) позволяет провести вполне надежное датирование. В случае отсутствия сростков возникает неопределенность в характере повышенной поверхностной концентрации U и связанной с этим неопределенностью в датировании этого минерала.

Содержание U в роговой обманке и в биотите (внутренний скол) крайне низкое, что делает эти минералы малопригодными для определения возрастов менее 10 млн. лет. Кроме того, для биотита отмечается неоднородное распределение U , обусловленное явлением урановой пленочной минерализации.

Стекло, отличающееся большей однородностью распределения U , может применяться для датирования лишь в случаях, когда оно не содержит никаких включений и пузырьков микронных размеров.

Таблица

Результаты методических исследований различных минералов для датирования по трекам деления

Минерал	Условия травления	Параметры треков		Средняя концентрация \bar{C} , г/г	Распределение U	Оптимальный поток нейтронов **** Ф нейтрон·см ⁻²	Наименьшее значение возраста T _{мин} , лет
		длина R, мкм	диаметр D, мкм				
Плагиоклаз, внешняя сторона	NaOH + H ₂ O (3:4) -	4*	1,3	2·10 ⁻⁷	Однородное	3·10 ¹⁷	1,5·10 ⁶
Плагиоклаз внутр. срез.	2 часа			3·10 ⁻⁹	Однородное	2·10 ¹⁹	1,3·10 ⁸
Роговая обманка	40% HF - 30 сек	8	1,1	2,6·10 ⁻⁸	Однородное	3,7·10 ¹⁸	1,2·10 ⁷
Биотит внешняя поверхность	40% HF - 30 сек	9	2,4	5,6·10 ⁻⁷	Неоднородное	1,1·10 ¹⁷	5·10 ⁵
Биотит внутр. скол				9,6·10 ⁻⁸	Неоднородное	6,5·10 ¹⁷	3·10 ⁶
Стекло	20% HF - 30 сек	-	2,5	2,9·10 ⁻⁶	Однородное	2·10 ¹⁶	10 ⁵
Апатит	WN (pH=6) - 15 мин	6	1,2	~10 ⁻⁵ **	Однородное	~10 ¹⁶	~3·10 ⁵
Циркон	Не обрабаты	-	-	5·10 ⁻⁵ ***	Однородное	~10 ¹⁵	~10 ⁴

* Для осколков деления ²³²Cf. ** Данные из работы [8].*** Лавсановый детектор. **** Для ρ = 10⁶ трек·см⁻².

Наиболее пригодными для датирования пещлов являются апатит и циркон, для которых характерно максимальное содержание U, температура отжига треков в этих минералах различается примерно на 200–300°C, что в принципе позволяет проводить корректировку тепловой истории объекта. Вместе с тем распространенность этих минералов в пепле крайне мала, что затрудняет проведение датирования

ЛИТЕРАТУРА

1. Price P.B., Walker R.M. Chemical etching of charged particle tracks in solids. – J. Appl. Phys., 1962, 33, N 12, pp. 3407–3412.
2. Storzer D. Fission track dating of volcanic glasses and the thermal history of rocks. – Earth Planet. Sci. Lett., 1970, 8, N 1, pp. 55–60.
3. Генаева Л.И., Кашкаров Л.Л. О возможности исследования интенсивности первичного космического излучения по трекам ядерных частиц в метеоритах и тектитах. – Изв. АН СССР. Сер. физич., 1966, № 11.
4. Wagner G.A. Fission track dating of apatites. – Earth Planet. Sci. Lett., 1968, 4, N 5, 411–415.
5. Naeser C.W. Etching fission tracks in zircons. – Science, 1969, 165, N 3891, p. 388.
6. Шуколюков Ю.А., Комаров А.Н. О возможности палеотермометрии по трекам осколков деления урана в минералах. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 9.
7. Fleischer R.L., Price P.B. Techniques for geological dating of minerals by chemical etching of fission fragment track. – Geochim. Cosm. Acta, 1964, 28, N 11.
8. Gleadow A.J.W., Lovering J.F. The effect of weathering on fission track dating. – Earth a. Planet. Sci. Lett., 1974, 22, N 2, p. 163–168.

СОДЕРЖАНИЕ

Е.Н. Бартницкий, Н.П. Шербак, Г.Д. Елисеева, Ф.И. Котловская, И.М. Лесная, В.Д. Овсиенко. Интерпретация геохронологических данных, полученных К-Аг, Rb-Sr и U-Pb методами для одних и тех же геологических объектов западной части Украинского щита	3
А.А. Краснобаев. О "замкнутости" цирконов относительно U, Th и Pb в геохронологических исследованиях	17
Е.В. Бибикова, Т.В. Грачева, В.А. Макаров. Метод внутренних изохрон при датировании акцессорных цирконов	24
Е.В. Бибикова, И.К. Шулешко, Т.П. Иванова. Использование данных осколковой радиографии при интерпретации дискордантных U-Pb возрастов	32
Н.П. Шербак, Г.Д. Елисеева, Е.Н. Бартницкий, Ю.Н. Левковская, О.П. Шаркин, Г.Я. Терец, В.Д. Овсиенко, В.В. Рябоконтъ. Природа дискордантных значений изотопного возраста цирконов Украинского щита	39
С.Л. Миркина, Б.Я. Хорева. К вопросу датирования метаморфических и магматических комплексов свинцовым методом по акцессорным минералам	48
Г.А. Мурина. Термическая диффузия эманаций как возможная причина дискордантности возрастных значений (свинцовый метод)	58
Г.В. Овчинникова, С.З. Яковлева, А.Ф. Макеев, О.А. Левченков. Применение гидротермального разложения цирконов для экстракции свинца и урана с целью определения изотопного возраста	68
Г.И. Шестаков, Л.А. Обухова. Ионнообменное выделение свинца из горных пород и минералов	74
А.Н. Комаров. Современное состояние метода определения абсолютного возраста по трекам деления урана	80
Л.И. Агеева, Э.А. Дмитриев. Применение К-Аг метода датирования для решения стратиграфических задач в областях с полициклическим развитием	88
А.Г. Рублев, С.В. Апруб, Л.К. Левский. Графический метод анализа дискордантных калий-аргоновых значений возраста	94
С.Н. Вороновский, Л.В. Овчинникова. Термические модели занижения К-Аг датировок	103
Х.И. Амирханов, Л.К. Анохина, С.С. Сардаров. Влияние термодинамических параметров (т.р.) на сохранность кристаллической решетки минералов	120

Х.И. Амирханов, Л.К. Анохина, С.С. Сардаров. О возможности обнаружения потери К по данным спектров ЯГР	122
И.Н. Крылов. Применение рентгено-спектрального метода для точного количественного определения Rb-Sr отношения при изохронном датировании	125
Э.П. Кутявин, И.М. Горохов. Методика определения Rb с помощью трехленточного ионного источника	132
Н.Н. Мельников, И.М. Горохов. Учет дискриминационных эффектов при изотопном анализе индикаторного Sr	138
Ю.П. Шергина. Помехи от изобарных масс при изотопном анализе	144
Э.П. Кутявин, А.А. Алферовский. Методика калибровки масс-спектрометра при изотопном анализе в твердой фазе	152
Г.И. Шестаков, Н.А. Ульяненко, Н.П. Гудовская. Выделение Rb и Sr с помощью катионита КУ-2 для изотопных анализов	165
Л.Л. Шанин, Ю.В. Гольцман, Э.Д. Баирова. Некоторые вопросы отбора и подготовки материала для Rb-Sr изохронного датирования	170
Г.И. Шестаков, Н.А. Ульяненко. Применение комплексообразователей при выделении Rb и Sr для пламенно-фотометрического анализа	176
Ю.Л. Ронкин. Цифровая регистрация с выводом на перфоленту масс-спектров Rb и Sr	180
А.Б. Верховский, Е.Р. Друбецкой, И.Н. Толстихин. Цельно-стальная установка для определения Ag методом изотопного разбавления	183
А.Э. Рафальсон, М.Я. Цымберов, Н.М. Нечаева, А.С. Мелешкин, Л.Л. Шанин, М.М. Аракелянц, С.Ф. Махов, А.И. Назаров. Масс-спектрометр МИ-1330 и первые результаты применения его в K-Ag геохронологии	189
Н.И. Сердюк, И.Л. Кудрявцев, В.А. Троицкий, И.В. Чернышев. Регистрация многоизотопных масс-спектров с выводом данных на перфоленту	199
В.А. Троицкий, И.В. Чернышев. Коррекция амплитуд масс-спектральных пиков на фон рассеянных ионов	206
О.Р. Савин, В.В. Захарченко, Н.А. Коваль, Е.Т. Скорина. О некоторых усовершенствованиях масс-спектрометра МИ-1201 . .	216
Л.В. Сумин, В.И. Малышев. Первые результаты применения масс-спектрометра TSN 206 SA (Франция) в геохронологии	221
И.В.Гракова, В.М. Купцов. Методика синтеза бензола для радиоуглеродного датирования без использования жидкого азота	228
Х.А. Арсланов, Н.В. Локшин, Н.И. Тертыйный. Определение U на и Th в карбонатных образцах методом распределительной хроматографии с обращенной фазой	232

Г.И.Хютт, Я.-М.К. Пуннинг, А.В. Смирнов, Р.А. Раямяэ. О достоверности термолюминесцентного метода датирования в геологии	239
В.К. Власов, О.А. Куликов, А.С. Чесноков. Влияние температуры отжига на дозную чувствительность Si при термолюминесцентном датировании	248
В.К. Власов, О.А. Куликов. Определение эффективной скорости накопления дозы при термолюминесцентном датировании	252
В.К. Власов, О.А. Куликов. Определение возраста инверсии палеомагнитных эпох Брюнес-Матуяма термолюминесцентным методом	260
В.Л. Кошкин, Л.Л. Кашкаров. Датирование вулканических пеплов по трекам деления U	263

УДК 550.93.

Интерпретация геохронологических данных, полученных K-Ar, Rb-Sr и U-Pb методами для одних и тех же геологических объектов западной части Украинского щита. Бартницкий Е.Н., Шербак Н.П., Елисева Г.Д., Котловская Ф.И., Лесная Л.М., Овсиенко В.Д. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Приводятся и сопоставляются новые геохронологические данные по рассматриваемому региону, начиная с древних дат - 3,0-3,2 млрд. лет. Табл. 4, илл. 9, библиограф. 4 назв.

УДК 550.93

О "замкнутости" цирконов относительно U, Th и Pb в геохронологических исследованиях. Краснобаев А.А. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

С помощью оптических методов и съемки на микроанализаторе изучен ряд природных цирконов, которые лишь по формальным признакам отвечают "незамкнутым" системам. Сделан вывод о решающем влиянии внешних факторов (а не цирконовой матрицы) на "замкнутость" цирконов. Илл. 10.

УДК 550.93.

Метод внутренних изохрон при датировании акцессорных цирконов. Бибикова Е.В., Грачева Т.В., Макаров В.А. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Изучалась применимость метода внутренних изохрон при датировании акцессорных цирконов из пород различного возраста и генезиса. Метод может успешно применяться для позднедокембрийских и более молодых образований, где нет оснований опасаться многократных нарушений U-Pb систем цирконов. Табл. 2, илл. 4, библиограф. 8 назв.

УДК 550.93.

Использование данных осколковой радиографии при интерпретации дискордантных U-Pb возрастов. Бибикова Е.В., Шулешко И.К., Иванова Т.И. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Методом осколковой радиографии изучено распределение урана в зернах акцессорных цирконов из метаморфических пород Северного Приладожья. Информация, которую дает исследование распределения треков индуцированного деления урана и выявление нарушенных участков кристаллов методами селективного травления, помогает воссоздать сложную историю метаморфических пород. Табл. 1, илл. 5, библиограф. 9 назв.

УДК 550.93

Природа дискордантных значений изотопного возраста цирконов Украинского щита. Шербак Н.П., Елисева Г.Д., Бартницкий Е.Н.,

Левковская Н.Ю., Шаркин О.П., Терез Г.Я., Овсиенко В.Д., Рябоконт В.В. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии, М.: Наука, 1979.

Для всех изученных цирконов установлено, что при обработке их 50%-ным раствором азотной кислоты происходит преимущественно удаление обыкновенного свинца и устраняется дискордантность, вносимая введением поправки на обыкновенный свинец. Кислотная обработка позволяет также выявить дискордантность, вызванную более поздним приносом урана и свинца. Табл. 4, илл. 1, библ. 4, назв.

УДК 550.93

К вопросу датирования метаморфических и магматических комплексов свинцовым методом по акцессорным минералам, Миркина С.Л., Хорева Б.Я. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии, М.: Наука, 1979.

На основе комплексного геолого-петрологического, минералогического и радиологического изучения акцессорных минералов метаморфических и гранитоидных пород дается геологическая интерпретация значений возраста, полученных по этим минералам свинцовым методом. Табл. 2, илл. 1, библ. 8, назв.

УДК 559.93

Термическая диффузия эманаций как возможная причина дискордантности возрастных значений (свинцовый метод), Мурина Г.А. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии, М.: Наука, 1979.

Рассматривается вопрос о термической диффузии эманаций из минералов и оценивается возможность потери свинца по эманационному механизму в природных условиях. Табл. 3, илл. 3, библ. 13 назв.

УДК 550.93

Применение гидротермального разложения цирконов для экстракции свинца и урана с целью определения изотопного возраста, Овчинникова Г.В., Яковлева С.З., Макеев А.Ф., Левченков О.А. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии, М.: Наука, 1979.

Опыт применения в ИГТД АН СССР методики определения изотопного состава и содержания свинца и урана в цирконах, разработанной в Институте Карнеги США д-ром Т.Е. Krogh. Метод несколько изменен применительно к составу анализируемых образцов. Изучены факторы, определяющие точность изотопного анализа. Библ. 5 назв.

УДК 550.93

Ионообменное выделение свинца из горных пород и минералов, Шестаков Г.И., Обухова Л.А. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии, М.: Наука, 1979.

Описана методика выделения свинца из 1-2 г горной породы (30-40 мл 1-1,5 н по HCl раствора) с помощью 0,5 мл анионита ЭДЭ-10 п (Cl⁻) (-0,16 мм). Чистота получаемого препарата свинца доста-

точна для изотопного анализа и количественного определения его методом осциллографической полярографии с ошибкой не более $\pm 2\%$ (отн). Илл. 5, библиограф. 6 назв.

УДК 550.93

Современное состояние метода определения абсолютного возраста по трекам деления урана. Комаров А.Н. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Приводится краткое описание метода, обсуждаются его достоинства и недостатки. Рассмотрены способы коррекции заниженных возрастных значений. Область применения данного метода проиллюстрирована отдельными примерами. Илл. 2, библиограф. 15 назв.

УДК 550.93

Применение К-Аг метода датирования для решения стратиграфических задач в областях о полициклическим развитием. Агеева Л.И., Дмитриев Э.А. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Излагаются результаты определения К-Аг возраста габброидов Музкол-Рангульского антиклинория на Памире - области с полициклическим геологическим развитием. Анализируются причины "омоложения" - К-Аг дат и даются рекомендации по определению возраста как основных пород, так и вмещающих их немых метаморфических толщ. Табл. 3, илл. 3, библиограф. 4 назв.

УДК 550.93

Графический метод анализа дискордантных калий-аргоновых значений возраста. Рублев А.Г., Апруб С.Д., Левский Л.К. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Работа посвящена изучению закономерностей изменения кажущихся возрастов различных минералов при тепловом воздействии. На основании установленных закономерностей предлагается графический метод анализа дискордантных К-Аг значений возраста. Табл. 1, илл. 6, библиограф. 6 назв.

УДК 550.93

Термические модели занижения калий-аргоновых датировок. Вороновский С.Н., Овчинникова Л.В. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Рассмотрены три термические модели геологических ситуаций, приводящих к занижению К-Аг возраста пород: контактовый прогрев, действие геотермического фактора и действие сравнительно кратковременного регионального подъема температуры. Табл. 3, илл. 2, библиограф. 19 назв.

УДК 550.93

Влияние термодинамических параметров (Т, Р) на сохранность кристаллической решетки минералов. Амирханов Х.И., Анохина Л.К., Сардаров С.С. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Методом ЯГР-спектроскопии изучено влияние термодинамических параметров (Т, Р) на сохранность кристаллической решетки глауконита.

УДК 550.93

О возможности обнаружения потери калия по данным спектров ЯГР. Амирханов Х.И., Анохина Л.К., Сардаров С.С. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

С помощью мессбауэровской спектроскопии проведено изучение взаимосвязи процессов выщелачивания калия с состоянием ионов железа в биотитах.

УДК 550.93.

Применение рентгено-спектрального метода для точного количественного определения Rb/Sr отношения при изохронном датировании. Крылов И.Н. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Изложена методика количественного определения Rb, Sr и Rb/Sr отношения рентгеноспектральным флуоресцентным методом. Показана возможность применения методики при датировании пород Rb-Sr изохронным методом. Табл. 1, илл. 1, библи. 7 назв.

УДК 550.93

Методика определения рубидия с помощью трехленточного ионного источника. Кутявин Э.П., Горохов И.М. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Изложены результаты исследований по разработке методики определения Rb в геологических образцах с помощью трехленточного ионного источника. Показано, что воспроизводимость результатов в этом случае значительно лучше, чем при использовании одноленточного источника. Табл. 2, илл. 1, библи. 9.

УДК 550.93

Учет дискриминационных эффектов при изотопном анализе индикаторного строения. Мельников Н.Н., Горохов И.М. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Разработан метод учета дискриминации масс при определении изотопного состава индикаторного стронция с помощью математического аппарата метода двойного изотопного разбавления. Табл. 2, илл. 1, библи. 5 назв.

УДК 550.93

Помехи от изобарных масс при изотопном анализе стронция. Шергина Ю.П. — В кн.: Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1978.

При изотопном анализе выделенного из проб стронция на массах 84 и 87 обнаружены помехи от изобарных масс. Изучено влияние режимов испарения и ионизации на величину фоновых токов; подчеркивается необходимость тщательной очистки пробы от следов Fe и Ca. Табл. 1, илл. 7, библиограф. 5 назв.

УДК 550.93

Методика калибровки масс-спектрометра при изотопном анализе в твердой фазе. Кутявин Э.П., Алферовский А.А. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Проведено исследование дискриминации масс в масс-спектрометре, оснащенный электронным умножителем и трехленточным ионным источником. Разработанная методика может быть использована для точной калибровки масс-спектрометров. Табл. 5, илл. 4, библиограф. 5 назв.

УДК 550.93

Выделение рубидия и стронция с помощью катионита КУ-2 для изотопных анализов. Шестаков Г.И., Ульяненко Н.А., Гудовская Н.П. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1978.

Описаны новые варианты хроматографического выделения Rb и Sr для изотопного анализа. Макроколичества Fe и Al отделяются в виде оксалатных и фторидных комплексов на стадии поглощения Rb и Sr, что позволяет уменьшить количество катионита и объем элюэтов в несколько раз. Илл. 2, библиограф. 3 назв.

УДК 550.93

Некоторые вопросы отбора и подготовки материала для рубидий-стронциевого изохронного датирования. Шанин Л.Л., Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Предлагается метод оценки необходимого размера изохронных валовых проб, в основу которого положены параметры, определяемые в полевых условиях. Предлагается комплекс химических приемов, позволяющий значительно снизить уровень холостого опыта, а также более полно отделить стронций от следов рубидия при подготовке геологического материала для изохронного Rb-Sr датирования. Табл. 2, илл. 1, библиограф. 6 назв.

УДК 550.93

Применение комплексообразователей при выделении рубидия и стронция для пламенно-фотометрического анализа. Шестаков Г.И., Ульяненко

ко Н.А. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М., "Наука", 1978.

Описана методика определения Rb и Sr методом фотометрии пламени после хроматографического отделения мешающих элементов на катионите КУ-2. Макроколичества Fe, Al, а также Zr, Nb, лантаниды и др. отделяются в виде оксалатных комплексов на стадии поглощения рубидия и стронция. Дополнительно Al удаляется промывкой колонки раствором HF. Адсорбированные щелочные и щелочноземельные металлы элюируются растворами HCl. Ошибка определения Rb и Sr в горных породах $\sim \pm 3\%$ (отн.). Табл. 1, илл. 2, библиограф. 2 назв.

УДК 550.93

Цифровая регистрация с выводом на перфоленту масс-спектров Rb и Sr. Ронкин Ю.Л. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М. "Наука", 1978.

Описана система регистрации масс-спектров Rb и Sr с выводом на цифropечатающее и перфорирующее устройство. Приведена функциональная схема. Илл. 2.

УДК 550.93

Цельностальная установка для определения аргона методом изотопного разбавления. Верховский А.Б., Друбечкой Е.Р., Толстихин И.Н. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М. "Наука", 1978.

Работа посвящена описанию установки, применяемой в ИГД АН СССР для определения малых количеств аргона в породах и минералах методом изотопного разбавления с использованием в качестве трасера изотопа ^{38}Ar . Приведены также результаты испытаний установки. Табл. 2, илл. 1, библиограф. 1 назв.

УДК 550.93

Масс-спектрометр МИ-1330 и первые результаты применения его в К-Аг геохронологии. Рафальсон А.Э., Цымберов М.Я., Нечаева Н.М., Мелешкин А.С., Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Махов С.Ф., Назаров А.И. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Описываются конструктивные особенности масс-спектрометра МИ-1330 для изотопных исследований, разработанного в СКБ аналитического приборостроения АН СССР. Приводятся основные технические параметры и первые результаты применения его в К-Аг геохронологии. Табл. 3, илл. 1, библиограф. 2 назв.

УДК 550.93

Регистрация многоизотопных масс-спектров с выводом данных на перфоленту. Сердюк Н.И., Кудрявцев И.Л., Троицкий В.А. — В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Разработана система автоматической регистрации масс-спектров с выводом информации в цифровой форме и на перфоленту. Применение ее позволяет легко подбирать нужный режим измерений, увеличивает объем информации и дает возможность корректно и быстро обрабатывать получаемые данные. Илл. 4, библиографическое указание: 8 назв.

УДК 550.93

Коррекция амплитуд масс-спектральных пиков на фон рассеянных ионов. Троицкий В.А., Чернышев И.В. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Изучено и математически описано распределение фона рассеяния ("хвостов") масс-спектральных пиков на примерах урана и свинца. Преимущественно аналитического способа коррекции на фон рассеяния особенно ощущается при невысокой разрешающей способности, характерной для приборов 3-го класса (МИ-1305, МИ-1311, МИ-1330). Табл. 2, илл. 2, библиографическое указание: 6 назв.

УДК 550.93

О некоторых усовершенствованиях масс-спектрометра МИ-1201. Савин О.Р., Захарченко В.В., Коваль Н.А., Скорина Е.Т. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Описываются усовершенствования, введенные заводом-изготовителем за последние годы и существенно улучшающие параметры прибора - в первую очередь, в системе стабилизации и управления магнитным полем и в осуществлении дискретной развертки масс-спектра. Илл. 4.

УДК 550.93

Первые результаты применения масс-спектрометров TSN 206 SA (Франция) в геохронологии. Сумин Л.В., Малышев В.И. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Приводятся основные параметры масс-спектрометра TSN 206 SA (Франция) и результаты измерений некоторых стандартов. Обсуждаются причины, обуславливающие высокую точность и стабильность работы прибора, а также влияние химической чистоты образцов на получаемые результаты. Табл. 2.

УДК 550.93

Методика синтеза бензола для радиоуглеродного датирования без использования жидкого азота. Гракова И.В., Купцов В.М. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Методика использовалась авторами для датирования океанических осадков при проведении 14-го рейса научно-исследовательского судна "Дм. Менделеев". Было синтезировано 45 бензолов, по которым получены радиоуглеродные датировки. Илл. 1, библ. 2 назв.

УДК 550.93

Определение урана и тория в карбонатных образцах методом распределительной хроматографии с обращенной фазой. Арсланов Х.А., Локшин Н.В., Тертычный Н.И. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Методика использовалась для датирования биогенного карбоната кальция уран-иониевым методом. Получены согласующиеся с радиоуглеродными возрасты образцов. Табл. 1, илл. 2, библ. 19 назв.

УДК 550.93

О достоверности термолюминесцентного метода датирования в геологии. Хютт Г.И., Пуннинг Я.-М.К., Смирнов А.В., Раямяэ Р.А. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

В результате обсуждения проблем ТЛ-датирования четвертичных отложений-вероятности стирания прогенетической светосуммы кварца, особенностей его ТЛ и дозиметрических свойств - делается вывод, что кварц в принципе может быть использован в качестве возрастной ячейки памяти четвертичных отложений в интервале времени 10^3 - 10^6 лет. Илл. 4, библ. 20 назв.

УДК 550.93

Влияние температуры отжига на дозную чувствительность кварца при термолюминесцентном датировании. Власов В.К., Куликов О.А., Черноков А.С. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Показано, что термический дренаж не может быть рекомендован при ТЛ датировании в связи со сложным характером изменения дозной чувствительности кварца при отжиге выше 500°C . Илл. 1, библ. 7 назв.

УДК 550.93

Определение эффективной скорости накопления дозы при термолюминесцентном датировании. Власов В.К., Куликов О.А. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

На основе модельных представлений о распределении источников и ТЛ-детекторов в среде проведен расчет скорости накопления дозы α , β и γ -излучения естественных радиоактивных элементов. Показано влияние различных параметров на определение возраста ТЛ-методом. Табл. 2, илл. 1, библ. 10 назв.

Определение возраста инверсии палеомагнитных эпох Брюнес-Матуяма термолюминесцентным методом. Власов В.К., Куликов О.А. - В кн. Изотопные методы определения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Из разреза Чумбур-Коса на побережье Таганрогского залива Азовского моря были отобраны образцы на палеомагнитные и термолюминесцентные исследования. Приводится краткая методика определения ТЛ датировок. Полученные ТЛ-методом результаты хорошо согласуются с ПМ-определениями. Табл. 1, библ. 1 назв.

Датирование вулканических пеплов с помощью трековой методики. Кошкин В.Л., Кашкаров Л.Л. - В кн. Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.

Приводятся результаты экспериментального исследования применимости различных минеральных составляющих вулканических пеплов (Акчагыл, Кавказ) для их датирования. Измерение основных параметров нейтронно-индуцированных треков позволило провести четкую идентификацию спонтанных треков. Табл. 1, илл. 1, библ. 8 назв.

ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ
ВОЗРАСТА В ГЕОЛОГИИ

*Утверждено к печати
Институтом геологии
рудных месторождений,
минералогии, петрографии и геохимии
АН СССР*

Редактор *Я.А. Галушко*
Редактор издательства *Л.М. Бекасова*
Художественный редактор *С.А. Литвак*
Технический редактор *Г.П. Каренина*

ИБ № 16084

Подписано к печати 30.01.79. Т – 02635
Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1
Усл.печ.л. 17,5+1,8. Уч.-изд.л. 18,5
Тираж 900. экз. Тип. зак. 851.
Цена 2 р. 80к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука",
117864 ГСП-7, Москва В-485,
Профсоюзная ул., 94^а.

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

2 р. 80 к.

3387