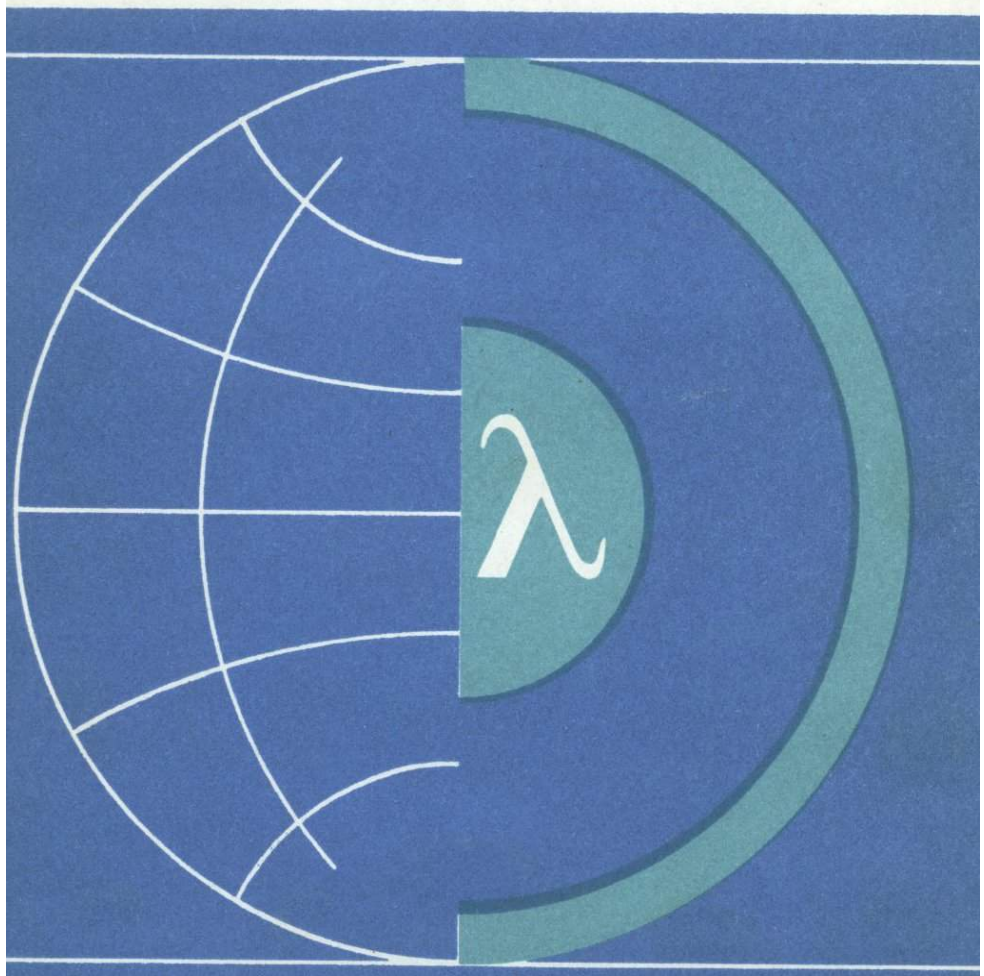


**МЕТОДИЧЕСКИЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
ЯДЕРНОЙ  
ГЕОЛОГИИ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ  
ДОКЕМБРИЯ АН СССР

550.93.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
ЯДЕРНОЙ  
ГЕОЛОГИИ**

3938



ЛЕНИНГРАД  
«НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1982



В сборнике освещается ряд методических проблем ядерной геологии, отражающих современный уровень развития изотопных методов исследования. Обсуждаются вопросы миграции инертных газов и избыточных содержаний аргона и гелия в минералах. На конкретных примерах рассматриваются два подхода исследования природных уран-свинцовых систем. Разбираются вопросы повышения надежности и точности как традиционных методов исследования ( $K-Ar$ ,  $Rb-Sr$ ), так и новых ( $Xe-Rn$ ) и „радиационных возрастов“. Сборник рассчитан на геологов и геохимиков, занимающихся вопросами ядерной геологии.

Ответственные редакторы: Э.К. ГЕРЛИНГ, О.А. ЛЕВЧЕНКОВ

Рецензенты: С.Б. ЛОБАЧ-ЖУЧЕНКО, Л.К. ЛЕВСКИЙ

Изотопные методы исследования широко применяются в науках о Земле. Достигнутый в последние годы прогресс в области геохимии и космохимии во многом связан с дальнейшим развитием и совершенствованием методов ядерной геологии. С одной стороны, углублялось понимание природных вариаций изотопов, расширялся круг изучаемых объектов, с другой стороны, нашли применение в качестве „инструментов“ изучения природных процессов изотопы элементов, ранее не использовавшиеся. Это оказалось возможным благодаря большим достижениям в области масс-спектрометрии и разработке аналитических методов выделения ультрамалых количеств элементов. Ярким примером является развитие  $Sm-Nd$  и  $Lu-Hf$  методов датирования. Заметные изменения претерпели также традиционные методы ядерной геологии:  $K-Ar$ ,  $Rb-Sr$  и  $U-Th-Pb$ .

Методическим проблемам сегодняшнего дня в области наиболее широко используемых изотопных методов ядерной геологии посвящен данный сборник.

В настоящее время, как и прежде, остро дискуссионной является проблема „избыточного“ аргона. В статье, открывающей сборник, эта проблема рассматривается не в традиционно геохронологическом, а в радиохимическом аспекте. Аномальные содержания радиогенных изотопов аргона и гелия в минералах определенного химического состава, выделенных из керна сверхглубокой скважины, объясняются распадом гипотетических сверхтяжелых элементов.

Две следующие работы касаются механизма миграции радиогенных инертных газов в минералах. Знание механизма миграции особенно необходимо для правильной интерпретации возрастных отношений в нейтроно-индукционных методах ядерной геохронологии. Экспериментальные данные показывают, что выделение газов из минералов, соответствующее закону объемной диффузии с одной энергией активации, имеет ограниченный характер. В большинстве случаев выделение газов отвечает модели спектров энергии активации.

В статьях, посвященных интерпретации изотопных отношений уран-свинцовых систем образцов породы в целом, намечаются два подхода. Один из них заключается в разработке все более сложных моделей эволюции изотопных отношений, другой путь — экспериментальный, заключающийся в анализе отдельных компонентов свинца,

изотопные отношения в которых отвечают более простым моделям. Успешному применению этих подходов на практике способствует знание количественного поминерального распределения урана, устанавливаемого методом осколковой радиографии.

В ряде статей обсуждаются вопросы повышения точности измерения количеств рубидия и стронция в природных объектах методами изотопного разбавления и рентгено-спектральным. Применение высокоточных методик рентгеноспектрального анализа рубидия и стронция значительно упрощает и ускоряет проведение геохронологических исследований Rb - Sr методом, не снижая качества получаемых аналитических данных.

В сборнике нашли также отражение разработка и развитие новых вариантов уже известных методов датирования, таких как уран-ксенонового и радиационных возрастов. Вариант уран-ксенонового метода - ксенон-родоновый - привлекателен экспрессностью и отсутствием измерений абсолютных количеств изотопов. В другой статье исследуется влияние концентрации и ионных радиусов изоморфных элементов-примесей на радиационные возрасты, получаемые по кристаллическому веществу цирконов.

В последние годы появились интересные работы по комплексованию K-Ar, Rb-Sr методов датирования с изучением  $^{18}\text{O}$ , что позволяет более уверенно интерпретировать изотопные данные. В этом плане представляет интерес статья об исследовании  $^{18}\text{O}$  в кальцит-доломитовых смесях.

Заканчивается сборник работой, в которой описывается новый комплекс аппаратуры на базе серийного масс-спектрометра МИ-1330, для выделения, очистки и измерения микроколичеств аргона из твердых образцов.

Затронутые в сборнике проблемы касаются различных аспектов методики изотопных исследований. Сборник, адресованный прежде всего специалистам изотопной геологии, несомненно представит также интерес для геологов и геохимиков, занимающихся вопросами ядерной геологии.

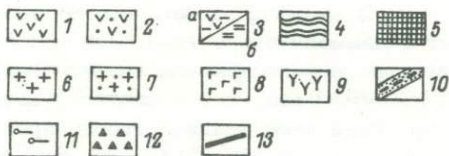
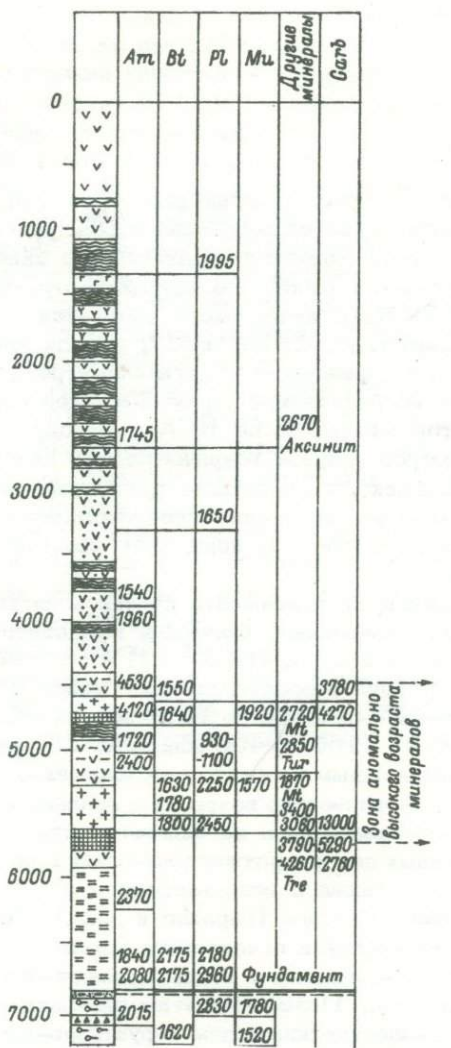
АНОМАЛЬНЫЕ СОДЕРЖАНИЯ РАДИОГЕННЫХ ИЗОТОПОВ  
АРГОНА И ГЕЛИЯ В МИНЕРАЛАХ ПОРОД ПЕЧЕНГСКОГО  
КОМПЛЕКСА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Институт геологии и геохронологии докембрия начиная с 1971 г. проводил геохронологические исследования пород, руд и процессов метаморфизма по разрезу Кольской сверхглубокой скважины. Попутно велись региональные работы по изучению структурно-метаморфической эволюции пород печенгского комплекса и его фундамента по региону в целом (Дук, 1976, 1977; Земная кора..., 1978).

На рис. 1 показан упрощенный десятикилометровый разрез Кольской скважины с петрографической характеристикой пород и радиологическим возрастом минералов по  $K-Ar$  методу. Видно, что первые семь километров разреза вскрыли полный печенгский эффузивно-осадочный комплекс, а следующие три километра — его фундамент. Это облегчило интерпретацию геохронологических данных и способствовало более глубокому пониманию эволюции пород печенгского комплекса.

По разрезу скважины до фундамента печенгского комплекса для различных минералов (амфиболов, биотитов, мусковитов и др.), минеральных концентратов и пород (рис. 1, 2)  $K-Ar$  методом получено около 70 определений возраста, которые можно разделить на три группы: 1-я группа — от 2100 до 1500 млн. лет; 2-я группа — омоложенный возраст от 1100 до 400 млн. лет; 3-я группа — аномально древние, с нереальным возрастом, достигающим до 13 млрд. лет.

Взаимосвязь радиологического возраста с реальными геологическими событиями устанавливалась на основании статистических максимумов, полученных для печенгского комплекса по скважине и по региону в целом, а также с использованием  $K-Ar$  возраста сульфидного оруденения Печенги (Герлинг и др., 1976),  $Rb-Sr$  изохронного возраста филлитов печенгского комплекса (Горохов и др., 1971) и изотопно-свинцового возраста медно-никелевых руд Каулы (Виноградов и др., 1959). По этим результатам были выделены основные радиологические этапы структурно-метаморфической эволюции пород печенгского комплекса: 1-й этап — 2100–1800 млн. лет — связывался с метаморфизмом высокоградиентной зональности андалузит-силлиманитового типа, 2-й — 1700–1500 млн. лет — с наложенным метаморфизмом кианит-силлиманитового типа, 3-й этап — 1100–800 млн. лет — соответствовал так называемой дальсландской эпохе регенерации, широко проявленной на Балтийском щите, и 4-й — в 600–500 млн. лет, видимо, отра-



жал активизацию тектоно-метаморфических процессов, относящихся к каледонскому времени на Балтийском щите.

Для пород фундамента по разрезу скважины в интервале 6800–10000 м отчетливо установлена структурно-вещественная корреляция с петрографическими разрезами кристаллических гнейсов и сланцев кольской серии в обрамлении Печенгской структуры. На глубине 7150–7200 и 7600–7650 м для цирконов методом термоядерной эмиссии по отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  получен возраст 2700–2800 млн. лет, по-видимому, отвечающий времени проявления гранулитового метаморфизма.<sup>1</sup> К-Аг возраст 2100–1500 млн. лет амфиболов, биотитов, плагиоклазов, мусковитов из диафторитов амфиболитовой фации пород кольской серии, вскрытой разрезом скважины, отражает основные этапы структурно-метаморфической переработки пород фундамента в печенгское время.

Таким образом, на основании новых структурно-метаморфических и радиологических данных по разрезу скважины выявлена сложная полициклическая история развития пород печенгского комплекса и его фундамента, хорошо согласующаяся с современными представлениями о геохронологических событиях на Балтийском щите в целом (Геохронологические рубежи..., 1972; Земная кора..., 1978).

При изучении К-Аг методом возраста пород и минералов из кернов скважины был обнаружен целый ряд возрастных значений, значительно превышающих истинный возраст в 2000 млн. лет (табл. 1). В основном минералы завышенного возраста встречались в интервале глубин 4500–5700 м. Изучение этой аномалии представляет большой интерес, так как связано с проблемой происхождения избыточного аргона, имеющей общее геохимическое значение.

---

Рис. 1. Радиологическая (К-Аг) и петрографическая характеристика пород скв. СГ-3.

Печенгский комплекс: 1 – слаборассланцованные основные метавулканы пренит-пумпеллитовой фации; 2 – метавулканы зеленосланцевой фации; 3 – метавулканы (а) (сланцы) и амфиболиты (б) эпидот-амфиболитовой фации; 4 – метатуфоалевропелитовые сланцы, метапесчаники, метапелиты; 5 – известковистые метапесчаники, метапелиты, метаморфизованные известняки, карбонат-тремомлит-флогопитовые сланцы; 6 – метаплагиопорфиры; 7 – магнетитовые альбитофиры; 8 – метагаббро; 9 – ультраосновные породы, серпентиниты; 10 – базальные печенгские конгломераты; фундамент: 11 – глиноземистые гнейсы и сланцы; 12 – амфиболиты, амфибол-биотитовые сланцы, порфиробластические амфиболиты; 13 – метаморфизованные ультраосновные породы.

---

<sup>1</sup> Определения сделаны В.Г. Заславским в Радиоинституте им. В.Г. Хлопина.



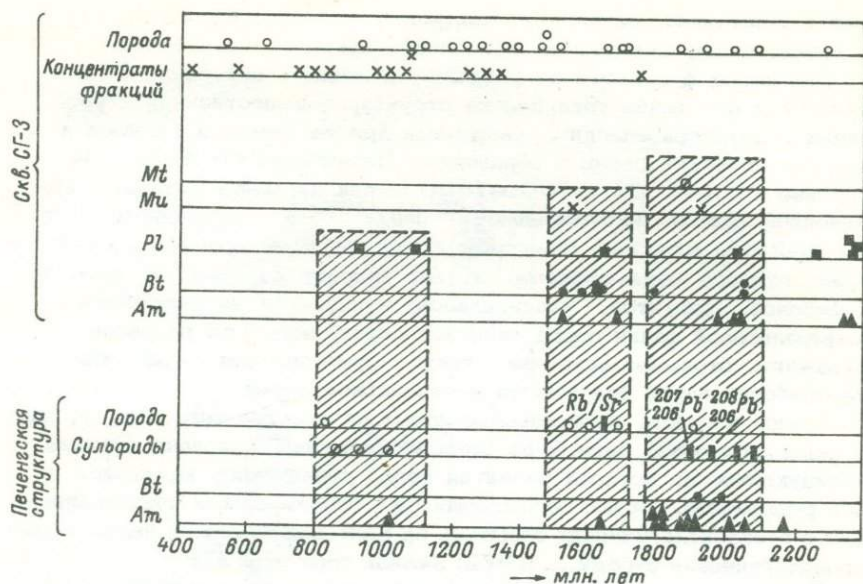


Рис. 2. Радиологический возраст пород, руд и минералов Печенгской структуры и скв. СГ-3.

Минералы с избыточным количеством аргона и гелия, которое не могло быть объяснено распадом естественных радиоактивных элементов, содержащихся в них, известны уже довольно давно. Впервые избыточное содержание гелия было обнаружено Стреттом (Strutt, 1908) в 1908 г. в бериллах. Дальнейшие исследования показали широкое распространение минералов с избыточным содержанием гелия. Н.Б. Кивил в минералах, содержащих щелочноземельные элементы, определил по гелий-урановым отношениям возраст до 10 млрд. лет (Keevil, 1943).

Особенностью всех исследованных минералов с избыточным гелием явилось то, что они всегда содержат избыточное количество аргона. Впервые избыточное содержание аргона было установлено в бериллах Л.Т. Олдричем и А.О. Ниром в 1948 г. (Aldrich, Nier, 1948). Затем избыточный  $^{40}\text{Ar}$  был обнаружен в кордиеритах (Dumon, Kulr, 1958), хлорите (Герлинг и др., 1967), сульфидах (Жиров и др., 1972; Герлинг и др., 1972) и других минералах (Герлинг, Морозова, 1969). Во всех минералах с аномальным возрастом наблюдалась качественная корреляция избыточных гелия и аргона (Герлинг и др., 1974).

В сульфидах, магнетитах, плагиоклазах аномально высокого возраста из Мончегорского плутона избыточные гелий и аргон меняются в пределах порядков, а их отношения — всего в 2–6 раз. Было установлено, что с увеличением возраста минералов увеличивается количество избыточного аргона в них, тогда как в минералах моло-

Т а б л и ц а 1

Аналитическое содержание калия, аргона и гелия в минералах сверхглубокой скважины (СГ-3) Кольского полуострова и их K-Ar возраст

	Порода, глубина (в м)	Минерал	K, %	$^{40}\text{Ar}$ , г/г·10 <sup>-7</sup>	$\frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{K}}$	Возраст, млн. лет	He, см <sup>3</sup> /г·10 <sup>-5</sup>
<u>5307</u> 10215	Карбонатно-аксинитовая жилка в диабазе, 2674.2	Аксинит	0,065	0,258	0,328	2670	89
<u>5308</u> 10215	Диабаз, 2674.2	Валовая проба	0,210	0,235	0,092	1190	-
<u>5260</u> 17613	Метадиабаз, 4583.25	Амфибол	0,180	2,270	1,03	4530	-
<u>5446</u> 17614	То же, 4583.3	"	0,180	1,79	0,819	4120	-
<u>5447</u> 17614	" "	Биотит, хлорит	2,50	4,08	0,134	1550	-
<u>5448</u> 17614	" "	Кальцит	0,110	0,90	0,671	3780	-
<u>5311</u> 18146	Минерализованный мрамор, 4796.75	Известняк	1,98	10,2	0,423	3050	-
<u>5546</u> 18167	Песчаник с карбонатным цементом	Кальцит	0,142	1,51	0,872	4220	-

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

	Порода, глубина (в м)	Минерал	K, %	$^{40}\text{Ar}$ , г/г·10 <sup>-7</sup>	$\frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{K}}$	Возраст, млн. лет	He, см <sup>3</sup> /г·10 <sup>-5</sup>
<u>5547</u> 18167	То же	Кварц+плагио- клас (очень мало)	0,183	1,74	0,6280	4030	-
<u>5604</u> 18628	Амфиболовый сланец, 5005.75	Амфибол с при- месью лейкокра- товых минералов	0,835	2,73	0,206	2400	-
<u>5605</u> 18628	То же	Кварц, плагио- клас, лейкокра- товые минералы с рудной пылью	0,718	3,09	0,353	2790	-
<u>5606</u> 18628	" "	Магнетит с при- месью кварца	0,107	0,80	0,620	3600	-
<u>5623</u> 18812	Амфиболовый сланец, 5165.55	Турмалин	0,380	1,73	0,370	2850	402
<u>5624</u> 18812	То же	Хлоритизиро- ванный биотит	1,68	6,73	0,328	2680	105
<u>5625</u> 18812	" "	Лейкократовая фракция	0,74	5,27	0,584	3580	103
<u>5607</u> 18854	Хлоритовый диафтори- рованный сланец	Валовая проба	0,18	3,46	1,57	5000	-
<u>5620</u> 19041	Биотит-плагиоклазовый сланец, 5495	Биотит	7,27	14,5	0,164	1780	46,5

<u>5621</u> 19041	То же	Магнетит	0,11	0,761	0,568	3500	99,4
<u>5622</u> 19041	" "	Лейкократовая фракция	0,34	1,76	0,429	3080	33,0
<u>5543</u> 19043	Биотит-плагиоклазовый сланец, 5507	Биотит	7,10	12,1	0,140	1600	-
<u>5544</u> 19043	То же	Плагиоклас	2,55	0,879	0,282	2460	-
<u>5545</u> 19043	" "	Магнетит	0,049	0,252	0,426	3063	-
<u>5618</u> 19206	Мрамор, 5660	Карбонат	0,017	22,1	110	13000	1940
<u>5796</u> 19264	Минерализованный мрамор, 5675	Тремолит чистый	0,147	1,21	0,675	3790	357
<u>5797</u> 19264	То же	Кальцит (10%-й тремолит)	0,145	2,79	1,59	5290	201
<u>5617</u> 19270	Минерализованный мрамор, 5690	Тремолит	0,078	0,525	0,553	3470	330
<u>5798</u> 19271	То же, 5700	Тремолит чистый	0,153	0,932	0,501	3310	310
<u>5799</u> 19271	То же	Кальцит с при- месью тремолита	0,152	2,68	1,44	5070	887

П р и м е ч а н и е. Константы распада  $^{40}\text{K}$ :  $\lambda_K = 5.57 \cdot 10^{-11}$  лет<sup>-1</sup>,  $\lambda_\beta = 4.72 \cdot 10^{-10}$  лет<sup>-1</sup>;  $^{40}\text{K} =$   
 $= K_{\text{общ}} \cdot 1,22 \cdot 10^{-4}$  г/г. Здесь и далее над чертой - номер образца в ИГД АН СССР, под чертой - номер коллекции.

ного возраста избыточного аргона почти не наблюдается. Эта возрастная зависимость была отмечена для бериллов и кордиеритов (Герлинг и др., 1967), а затем для плагиоклазов и сульфидов (Герлинг и др., 1974). Избыточные аргон и гелий были установлены в самых разнообразных по структуре минералах в количествах от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/г и более. Так, при определении возраста минералов и пород основного и ультраосновного состава Мончегорского плутона (Герлинг и др., 1967) было показано, что избыточные аргон и гелий связаны с минералами-носителями, которые кристаллизуются из флюидной фазы или образуются в процессе метаморфического изменения пород под воздействием летучих соединений. Этими минералами оказались, как упоминалось выше, сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит, пентландит), а также силикаты, содержащие большое количество кальция, и кальцит поздних стадий кристаллизации.

Кальций может входить в минералы не только как основной катион, строящий кристаллическую решетку, но и в виде примеси, изоморфно замещающей основные элементы. Это относится к таким минералам, содержащим избыточный аргон, как бериллы, кордиериты, амфибол и хлорит. Корреляция избыточного аргона с кальцием была показана на минералах щелочного массива Приазовья (Герлинг и др., 1972). Большой избыток аргона был обнаружен в канкрините, в котором кальций является основным катионом, а в когенетичных с ним содалите, альбите, эгирине, в которых обычно кальция нет, наблюдалась даже некоторая потеря аргона. Из этих данных следует, что избыточное содержание аргона связано не с канальной структурой минералов, как это считалось в случае берилла и кордиерита, а скорее с особенностями химического состава минералов.

Некоторые исследователи для объяснения рассматриваемых аномалий предлагали импрегнационную гипотезу, согласно которой как гелий, так и аргон были захвачены из газовой фазы в процессе их кристаллизации (Damon, Kulp, 1958; Жиров и др., 1968, 1969, 1970). Существенная роль при поглощении этих газов приписывалась канальной структуре минералов. В последнее время было проведено экспериментальное изучение поглощения избыточных газов и намечены два механизма захвата чужеродного аргона: консервации в нарушениях решетки и в образовании клатратных соединений (Пушкарев и др., 1978).

Однако импрегнационная гипотеза не может объяснить ряд фактов и наблюдений, о которых говорилось выше: возрастную зависимость избыточных количеств аргона и гелия, связь их с химическим составом минералов. Кроме того, как показали расчеты для поглощения аргона  $1 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/г, найденного в бериллах, кордиеритах, хлоритах, необходимо парциальное давление его порядка 100 атм, а в магматическом очаге оно не превышает 0,01 атм. Это подтверждалось экспериментальными данными по определению парциального давления гелия и аргона в газовых включениях кристаллического кварца Вольни и Мончетундры, которые оказались так малы, что не могли быть захвачены его кристаллической ре-

шеткой (Толстихин и др., 1974; Герлинг и др., 1974). Высокая энергия активизации гелия и аргона из бериллов и кордиеритов, равная 40–60 ккал/моль, и узкие пики выделения аргона при высоких температурах говорят о том, что избыточные газы находятся в самой кристаллической решетке (Герлинг, Морозова, 1969). В кристаллической решетке бериллов было установлено практическое отсутствие  $^{36}\text{Ar}$ , что указывало на очень малую вероятность импрегнации радиогенных газов из минералообразующей среды (Прасолов, 1976).

В Институте геологии и геохронологии докембрия АН СССР Э.К. Герлингом с сотрудниками были изучены отношения  $^{40}\text{Ar}_{\text{изб}}/^{36}\text{Ar}_{\text{захв}}$  в турмалинах, бериллах, кварцах из пегматитовой жилы Кольского полуострова с возрастом 2780 млн. лет, установленным по свинцовому и стронциевому методам. Это отношение изменялось в пределах от  $1.4 \cdot 10^2$  до  $1.6 \cdot 10^6$ , т.е. на четыре порядка в зависимости от минералов (Герлинг и др., 1980). Вариации состава аргона в таком широком диапазоне в магматическом очаге представляются маловероятными. Кроме того, в природе вообще неизвестен источник газов с таким высоким отношением изотопов аргона, как было найдено для берилла и турмалина.

Против импрегнационной теории также говорил факт отсутствия в минералах с избыточным аргоном и гелием ксенона спонтанного и нейтронного деления (Герлинг и др., 1974).

Так как приведенные наблюдения не говорили в пользу импрегнационной гипотезы, для объяснения аномальных содержаний аргона и гелия была предложена радиологическая гипотеза. Согласно последней, предполагается, что избыточные количества гелия и аргона связаны с радиоактивным распадом сверхтяжелых ядер, существование которых предсказано теорией. Это предположение является значительным достижением теоретической физики последнего времени (Струтинский и др., 1968; Муzychка, 1968; Флеров и др., 1970; Nilsson et al., 1969; Bassichis, Kerman, 1970). На основании этой теории в области элементов с порядковым номером 110–126 должен существовать остров стабильности тяжелых ядер. По теоретическим вычислениям в этой области можно ожидать наличие элементов с очень высокой продолжительностью жизни, сравнимой с возрастом солнечной системы. Эти ядра должны были быть  $\alpha$ -радиоактивными, а поэтому при их распаде в некоторых минералах могли накопиться дополнительные количества гелия по сравнению с теми количествами этого легкого элемента, которые образовались в результате  $\alpha$ -распада элементов уранового, актино-уранового и ториевого рядов.

Этот вопрос был рассмотрен Э.К. Герлингом, Г.Ш. Ашкинадзе и В.Д. Спрингсон в 1974 г. (Герлинг и др., 1974). Эти исследователи выделили три группы минералов с избыточным содержанием гелия, образование которого можно было связать с  $\alpha$ -распадом элементов с  $Z$ , равным 120, 114 и 115 и 110 соответственно.

В первую группу вошли все кальциевые минералы и минералы, содержащие кальций в виде изоморфной примеси, как, например,

кордиерит, берилл и др. В этих минералах за избыточное содержание гелия ответствен сверхтяжелый элемент, обладающий свойствами щелочноземельных элементов. Это мог быть элемент с  $Z$ , равным 120 (Ес Rα).

Вторую группу минералов составляют сульфиды. По расчетам, сделанным Ц. Бончевым и С. Пеневои (1971) для элемента 110 с массой 294 и магическим числом нейтронов 184 при использовании правила К.А. Власова (Власов, 1962), было показано, что он должен сокристаллизоваться с  $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ , а также с  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$  и другими элементами. Поэтому перспективными относительно поисков сверхтяжелых ядер с  $Z = 110$  (Ес Pt) авторы считали сульфиды Fe, Cu и Ni, а также шпинели, в том числе и магнетит. В этих минералах, как известно, были обнаружены большие количества избыточного гелия.

Третья группа минералов представлена элементарным самородным висмутом, теллуrowисмутом и галенитом. Повышенное содержание гелия в этих минералах можно объяснить вхождением в решетку этих кристаллов элементов с  $Z$ , равным 114-115 (Ес Pb - Ес Bi), являющихся аналогами свинца и висмута.

Для объяснения избыточного аргона, присутствующего во всех минералах, содержащих лишний гелий, авторы должны были допустить сильно асимметричное деление сверхтяжелых ядер. Прямого доказательства такого деления СТ ядер пока нет, но есть косвенные и теоретические доказательства (Шуколюков, 1970; Fraser e. a., 1971).

Одним из косвенных доказательств могут послужить, видимо, полученные нами в недавнее время данные на минералах пегматитовой жилы, имеющей возраст 2780 млн. лет (Герлинг и др., 1979). Известно, что при асимметричном делении СТ ядер в природе с вероятностью 1:140,000 идет образование трития в качестве третьей осколка давления. Мы предположили, что, если  $^{40}Ar$  является продуктом асимметричного деления СТ ядер, то этот процесс сопровождается испусканием тритона, который при  $\beta$ -распаде образует  $^3He$ . Но в природе, как это убедительно показали Моррисон и Пайн (Morrison, Pine, 1955),  $^3He$  может образоваться также по реакции нейтронов на литии  $Li(n, \alpha) \rightarrow ^3H \xrightarrow{\beta^-} ^3He$ , содержащийся в породах и минералах. Было показано, что для минералов пегматитовой жилы (турмалинов, берилла) характерно содержание избыточного  $^3He$  по сравнению с тем количеством, которое ожидалось теоретически по реакции на литии. Избыточный гелий с массой 3 был обнаружен также и в амфиболах из окружающих пород, в которые СТ элемент могли привести различные летучие компоненты. Во всех этих минералах была установлена корреляция между избыточными  $^{40}Ar$  и  $^3He$ : первый изотоп изменялся на три порядка, второй - в 500 раз, а отношение  $^3He$  к  $^{40}Ar$  всего в 10-20 раз.

Из вышеизложенного следует, что нахождение в минералах избыточного гелия и аргона прежде всего зависит от химической природы этих минералов, а не от их кристаллической структуры, как это

полагают многие исследователи. Кроме того, не менее важное значение имеют условия, при которых происходит кристаллизация минералов с избыточным содержанием гелия и аргона. Эти минералы обычно кристаллизуются при участии флюидной фазы или образуются в результате взаимодействия с минералами пород летучих компонентов, в составе которых, по теоретическим соображениям, можно было ожидать наличие сверхтяжелых элементов.

Возвращаясь к аномалиям, полученным по разрезу скважины в интервале глубин 4500–5700 м, мы видим, что минералы с избыточным содержанием аргона связаны главным образом с измененными породами основного состава и мраморами. Для этого интервала глубинности получено более 20 значений возраста (по амфиболом – 4530, 4120 млн. лет, кальциту – 4220, 3780 млн. лет, магнетиту – 3500, 3600 млн. лет, турмалину – 2850 млн. лет, карбонату – 13 млрд. лет и т. д.; табл. 1), превышающих иногда разумный предел для возраста Солнечной системы в  $4.7 \cdot 10^9$  лет.

На глубинах же от поверхности Земли до 4500 м получено всего одно возрастное значение, заметно превышающее 2000 млн. лет. Полученные результаты позволяют полагать, что на глубине от 4500 до 5700 м имелись особые условия, при которых происходило образование метаморфических минералов с избыточным количеством аргона и гелия.

Интервал глубин от 4500 до 5700 м включает в основном вторую вулканогенно-осадочную и частично низы третьей вулканогенно-осадочной толщи печенгского комплекса. Породы второй вулканогенно-осадочной толщи относятся к карбонатно-кварцито-трахибазальтовой формации (Предовский и др., 1974). В нижней осадочной части разреза этой формации широко распространены доломиты, кварциты с примесью туфогенного материала, кварцевые и кварц-полевошпатовые метасаммиты и метаалевролиты с карбонатным и кварц-серпичит-гематитовым цементом. В вулканогенной части разреза присутствуют меланократовые трахипорфириты, муджириты (магнетитовые альбитофиры), среди которых наряду с калиевыми разновидностями преобладают натровые. Нижняя часть разреза третьей вулканогенно-осадочной толщи принадлежит к карбонато-железисто-кремнисто-толеит-базальтовой формации (Предовский и др., 1974). Специфической чертой пород осадочной части разреза этой формации является высокое содержание магнетита и гематита, а также присутствие линз и горизонтов красных яшмовидных силицитов среди доломитов.

Показано, что интервал глубин 4500–5700 м сложен породами, представляющими собой формации орогенного типа (естественно, сильно метаморфизованные). Характерны красноцветы (наземные фации), повышенная степень окисленности пород и минералов, свидетельствующие о высоком  $P_{O_2}$  (Дук, 1977). В структурном отношении этот интервал глубин характеризуется исключительно сильной степенью расщепления пород, интенсивно проявленными процессами карбонатизации (высокое  $P_{CO_2}$ ). Последние сопутст-

вуют широко развитому регрессивному (зеленосланцевому) преобразованию пород эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций.

Таким образом, интересующий нас интервал глубин имеет ряд специфических особенностей (высокое парциальное давление кислорода, углекислоты), позволяющих отнести его к тектонической зоне высокой степени проницаемости для флюидов разного происхождения.

Естественно, возник вопрос о возможности объяснения полученных аномально больших значений возраста гипотезой о радиоактивном распаде сверхтяжелых ядер. Если эта гипотеза справедлива, то в минералах с избыточным содержанием  $^{40}\text{Ar}$  должно было иметь место и накопление лишнего гелия. Для проверки этого предположения во многих минералах были сделаны определения содержания гелия ( $^4\text{He}$ )<sup>2</sup> и урана (табл. 2), а для некоторых минералов — полные химические анализы (табл. 3). В табл. 2 приводится также возраст (в млн. лет) по содержанию He и U в исследуемых минералах и рассчитанный с условием, что содержание тория в них практически равно утроенному количеству урана.

Из табл. 1–3 видно, что основная группа минералов, содержащая лишний гелий и аргон, — это кальциевые минералы, как например кальцит, тремолит, аксинит, плагиоклаз, и минералы, в которых кальций содержится в виде изоморфной примеси, как хлорит, турмалин, амфибол и др. Таким образом, для образования скв. СГ-3 избыточное содержание Ar и He свойственно кальциевым минералам, так же как это было установлено на основных и ультраосновных интрузиях Мончегорского плутона. Можно полагать, что за избыточное содержание  $^{40}\text{He}$  и  $^{40}\text{Ar}$  ответствен элемент с  $Z = 120$ , обладающий щелочноземельными свойствами. На примере исследуемого нами аксинита (табл. 1, №1) и содержащего этот минерал диабаз (табл. 1, №2) можно видеть исключительную роль флюидной фазы в процессе накопления сверхтяжелых элементов. Аксинит относится к минералам, содержащим в своем составе бор — указание того, что он кристаллизовался при наличии больших количеств летучих соединений. В этом минерале обнаружены большие количества избыточного аргона, тогда как во вмещающем аксинит диабазе, кристаллизующимся в других условиях, избыточного аргона найдено не было. При участии флюидной фазы, видимо, кристаллизовался и другой борный минерал — турмалин, в котором также найдены лишние аргон и гелий.

Выше отмечалось, что обогащение минералов летучими компонентами, в том числе и сверхтяжелыми элементами, может иметь место не только при кристаллизации минералов из флюидной фазы, но и при взаимодействии летучих с окружающими породами. Такой процесс обогащения можно предположить в случае карбонатов пенчгской серии осадочного происхождения, в результате которого при высокой температуре имело место образование тремолитсо-

<sup>2</sup> Гелий определялся объемным методом в некоторых из исследуемых минералов.

Т а б л и ц а 2

Содержание гелия и урана и возраст минералов по гелиевому методу

	Минерал	He, см <sup>3</sup> /г	U, г/г	He	
				U+0,25Th	Возраст в 10 <sup>6</sup> лет
<u>5618</u> <u>19270</u>	Карбонат	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	100000	10000
<u>5617</u> <u>19270</u>	Тремолит	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$5,97 \cdot 10^{-7}$	3300	6200
<u>5623</u> <u>18812</u>	Турмалин	$4,02 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	1900	5200
<u>5624</u> <u>18812</u>	Хлоритизированный биотит	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	430	2600
<u>5796</u> <u>19264</u>	Тремолит из мрамора	$3,57 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	3500	6400
<u>5798</u> <u>19271</u>	То же	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	3000	6000

Примечание. Содержание Th принято равным утроенному количеству урана. Анализы U выполнены А.Н. Комаровым методом осколкордиографии по порошковым пробам.

3938 держащего мрамора, обогащенного сверхтяжелыми элементами, при распаде которых скопились дополнительные количества гелия и аргона, обнаруженные анализом. Вероятно, таким же путем произошло обогащение сверхтяжелыми элементами хлоритов и амфиболов в процессе их образования и находящихся теперь на глубине более 4500 м. Тогда вполне логично считать, что в результате распада этих элементов в указанных минералах накопились дополнительные количества аргона и гелия, превышающие возраст минералов до anomalно больших значений.

Лишний аргон был обнаружен нами также в магнетитах (табл. 1, №№ 12, 18, 22), что, по-видимому, связано с распадом элемента с  $Z = 110$ . Как известно, в магнетитах Мончетундры были также обнаружены избыточные аргон и гелий (Герлинг и др., 1974). Здесь интересно отметить, что в тремолитах (табл. 1, №№ 24, 27) и кальците (табл. 1, № 25) из скважины, которые, как указывалось ранее, образовались при взаимодействии летучих соединений с породами при высоких температурах, были обнаружены, как в минералах из пегматитовой жилы Кольского полуострова, избыточные количества изотопа <sup>3</sup>He (Герлинг и др., 1979). Отношение избыточных <sup>3</sup>He и <sup>40</sup>Ar в этих минералах в среднем равнялось  $6 \cdot 10^{-6}$ .

Все полученные результаты по исследованию минералов скважины СГ-3 с anomalно высоким K-Ar возрастом в интервале глубин 4500-5700 м продемонстрировали еще раз возможность справедливости радиогенной гипотезы происхождения избыточных аргона и гелия. Избыточные количества аргона и гелия в минералах сква-



Т а б л и ц а 3

Химические анализы минералов

(Аналитик Н.М. Макеева, ИХС АН СССР)

Окислы	Карбонат	Амфибол,	Тремолит,	Хлори-	Турмалин,
	с приме- сью кварца, <u>5618</u> 19206			тизиро- ванный биотит, <u>5624</u> 18812	
		<u>5260</u> 17613	<u>5623</u> 18812		<u>5617</u> 19270
SiO <sub>2</sub>	15.16	53.56	55.34	42.53	39.98
TiO <sub>2</sub>	-	0.01	-	1.93	1.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	2.03	1.79	17.30	24.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	1.80	0.63	12.58	12.93
FeO	-	11.88	-	-	-
MgO	17.57	16.28	22.64	12.80	7.65
CaO	25.93	11.16	14.86	1.40	1.63
MnO	-	0.16	0.08	-	0.19
K <sub>2</sub> O	-	0.30	0.34	2.84	2.62
K <sub>2</sub> O	-	0.14	0.27	2.48	0.46
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-
Ba <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	7.66
П. п. п.	41.1	2.10	3.56	6.36	0.72
Σ	100.45	99.42	99.83	100.22	99.97

жины СТ-3 можно объяснить, как и для пород Мончетундры и для минералов пегматитовой жилы Кольского полуострова, радиоактивным распадом сверхтяжелых ядер с  $Z = 110$  или  $120$ . Эти данные явились новым косвенным доказательством существования СТ ядер в далеком прошлом, которые к настоящему времени полностью или почти полностью распались.

Избыточные количества в минералах изотопов  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ , их качественная корреляция между собой говорят о том, что СТ ядра, кроме  $\alpha$ -распада, подвержены асимметричному или тройному делению с образованием аргона с массой 40. Однако надо помнить, что прямых доказательств существования сверхтяжелых ядер и возможности их тройного деления пока нет, но в пользу таких предположений уже имеются косвенные экспериментальные и теоретические свидетельства.

#### Л и т е р а т у р а

Бончев Ц., Пенева С. О возможности открытия долгоживущих трансурановых элементов в природе. - Междун. конф. по физике тяжелых ионов (сборник материалов). Дубна, 1971, с. 15-30.

Виноградов А.П., Тарасов Л.С., Зыков С.И. Изотопный состав рудных свинцов Балтийского щита. — Геохимия, 1959, № 7, с. 571–608.

Власов К.А. Периодический закон Д.И. Менделеева и изоморфизм. М., 1962. 100 с.

Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972. 193 с.

Герлинг Э.К., Ашкинадзе Г.Ш., Спрингсон В.Д. О возможном нахождении в природе продуктов радиоактивного распада сверхтяжелых элементов. — Геохимия, 1974, № 5, с. 673–688.

Герлинг Э.К., Гороховский Б.М., Кольцова Т.В. О радиогенной природе избыточного аргона в минералах. — Радиохимия, 1980, вып. XXII, № 4, с. 554–560.

Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., Комаров А.Н., Макеева Н.М. Об избыточном содержании  $^4\text{He}$ ,  $^3\text{He}$  и  $^{40}\text{Ar}$  в природных минералах. — Радиохимия, 1979, вып. XXI, № 5, с. 758–766.

Герлинг Э.К., Морозова И.М. Современные проблемы калий–аргоновой геохронологии. — Тр. XV сессии Комиссии по опред. абс. возраста геол. формаций. М., 1969, с. 325–339.

Герлинг Э.К., Морозова И.М., Никитин Ю.В., Овчинникова Г.В., Спрингсон В.Д. Радиологическая интерпретация аномальных значений возраста земных и лунных пород. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972, с. 429–439.

Герлинг Э.К., Морозова И.М., Спрингсон В.Д. О природе избыточного аргона в некоторых минералах. — В кн.: Международный геологический конгресс, 23-я сессия. Доклады советских геологов. Проблемы 6 и 13а. М., 1968, с. 76–82.

Герлинг Э.К., Маслеников В.А., Турченко С.И., Кольцова Т.В., Никитин Ю.В., Спрингсон В.Д. Новые данные о геохронологии сульфидного оруденения Печенги. — В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л., 1976, с. 217–224.

Герлинг Э.К., Морозова И.М., Шуколюков Ю.А., Маслеников А.А., Левченко О.А., Матвеева И.И., Васильковский Д.П. Об избыточном содержании  $^{40}\text{Ar}$  в хлорите. — Геохимия, 1967, № 10, с. 1035–1042.

Горохов И.М., Кутявин Э.П., Варшавская Э.С., Гольцман Ю.В., Крылов И.Н. Rb–Sr возраст филлитов печенгской серии (Кольский полуостров). — Тез. докл. XXII сессии Комиссии по опред. абс. возраста геол. формаций. М., 1971, с. 72–73.

Дук Г.Г. Структурно–метаморфическая эволюция пород печенгского комплекса. Л., 1977. 104 с.

Дук Г.Г., Терентьева М.В. Металлогеническая эволюция и метаморфизм Печенги. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 10, с. 77–83.

- Жиров К.К., Кравченко М.П., Кравченко Э.В., Платоненкова А.Г., Волкова Л.А. Избыточный аргон в биотите. - *Геохимия*, 1968, № 7, с. 866-869.
- Жиров К.К., Шестаков Г.И., Кравченко М.П., Кравченко Э.В., Рюнггенен Г.И. Результаты геохронологического изучения свинцовым и аргонным методами катарейских образований бассейна р. Вороньей Кольского полуострова. - В кн.: *Геологорadiологическая интерпретация несходящихся значений возраста*. М., 1969, с. 38-39.
- Жиров К.К., Кравченко М.П., Рюнггенен Г.И. К геохимии газовой составляющей („атмосферы“) - гелия, аргона-40 и азота - в эндогенном сульфидном процессе. - В кн.: *Третий Всесоюзный симпозиум по применению стабильных изотопов в геохимии*. М., 1970, с. 30-45.
- Жиров К.К., Кравченко Э.В., Кравченко М.П., Рюнггенен Г.И. К геохимии газовой составляющей сульфидного рудного процесса. - *Геохимия*, 1972, № 4, с. 447-460.
- Земная кора восточной части Балтийского щита. Л., 1978. 231 с.
- Кратц К.О., Герлинг Э.К., Дук Г.Г., Кольцова Т.В., Масслеников В.А. Геохронологические исследования метаморфических процессов (на примере печенгского комплекса). - В кн.: *Вопросы метаморфизма докембрия. Апатиты*, 1980, с. 7-14.
- Морозова И.М., Герлинг Э.К., Спрингсон В.Д. Диффузия инертных газов из бериллов и кордиеритов в связи с проблемой „избыточного аргона“. - *Геохимия*, 1969, № 10, с. 1195-1200.
- Музыка Ю.А. Границы области стабильности сверхтяжелых ядер. - Р7-4133, Дубна, 1968, с. 20-25.
- Прасолов Э.М. Избыточный аргон в газовой-жидких включениях из минералов и горных пород. - В кн.: *Развитие и применение методов ядерной геохронологии*. Л., 1976, с. 153-176.
- Предовский А.А., Федотов Ж.А., Ахмедов А.М. Геохимия печенгского комплекса. Л., 1974. 139 с.
- Пушкарев Ю.Д., Кравченко Э.В., Шестаков Г.И. Избыточный  $^{40}\text{Ar}$  в породах Кольского полуострова. - В кн.: *Геохронометрические реперы докембрия Кольского полуострова*. Л., 1978. 135 с.
- Струтинский В.М., Музыка Ю.А. К вопросу о стабильности сверхтяжелых ядер. Р7-3733, Дубна, 1968, с. 19-26.
- Толстихин И.Н., Прасолов Э.М., Яковлева С.З. Происхождение изотопов гелия и аргона в минералах пегматитов Воьлины. - *Зап. ВМО*, 1974, вып. 1, с. 3-14.
- Флеров Г.Н., Карамян С.А. Поиски сверхтяжелых элементов в природе, основания и перспективы. - Р7-4902, Дубна, 1970, с. 34-45.
- Шуклюков Ю.А. Деление ядер урана в природе. М., 1970. 269 с.

Aldrich L.T., Nier A.O. The occurrence of the  $^3\text{He}$  in natural sources of helium. - Phys. Rev., 1948, v. 74, N 11, p. 876-880.

Bassichis W.H., Kerman A.K. Self-consistent calculations of shell effects including the proposed island of stability. - Phys. Rev. C, 1970, v. 2, p. 1768-1772.

Damon P.E., Kulp J.L. Excess He and Ar in beryl and other minerals. - Amer. Miner., 1958, v. 43, N 5-6, p. 433-459.

Fraser R., Grumann J., Greiner W. On multiple fission of superheavy nuclei. - Phys. Lett., 1971, N 6, 35 B.

Keevil N.B. Helium indexes for several minerals and rocks. - Amer. J. Sci., 1943, v. 241, N 11, p. 241-271.

Morrison P., Pine J. Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. - Ann. N.Y. Acad. Sci., 1955, v. 62, N 3, p. 71-91.

Nilsson S.G., Thompson S.G., Trang S.T. Stability of superheavy nuclei and their possible occurrence in nature. - Phys. Lett., 1969, 28 B, N7, p. 458-468.

Strutt R. The accumulation of helium in geological. - Proc. Roy. Soc., 1908, v. 81, p. 272-278.

## КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КСЕНОНА ИЗ МОНАЦИТА

В настоящей работе излагаются результаты исследований кинетики выделения радиогенного Хе из монацита. Монацит был выбран потому, что он представлялся наиболее „простым“ из доступных нам объектов исследования. Как известно, кристаллическая структура монацита очень устойчива и не подвержена метамиктному распаду. Кроме того, выбранный образец монацита (Steenskamkraal – Капская провинция, Южная Африка) является конкордантным по U-Хе и U-Pb возрастам (Shukoljukov e. a., 1974; Nicolaysen e. a., 1964–1965), что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии природных потерь Хе.

В качестве метода исследования был выбран изотермический отжиг. При этом мы исходили из того, что результаты, полученные по этому методу, наиболее просто интерпретируются. В частности, при проведении эксперимента по этой схеме исключается температурная зависимость параметра, характеризующего скорость выделения газа (коэффициента диффузии – в классическом случае); кроме того, исключаются различные пороговые процессы, которые могут иметь место при повышении температуры – изменения структуры минерала, фазовые превращения и т. д.

Методика эксперимента. Образец был разобран на фракции по величине зерна. Все исследования, за исключением экспериментов по определению зависимости скорости выделения газа от величины зерна, проводились с фракцией с диаметром зерен  $100_{\text{мкм}} \leq d \leq 150_{\text{мкм}}$ . Эксперименты проводились при различных температурах отжига – от 1300 до 1700°C, которая контролировалась постоянно с помощью вольфрам-ренийовой термопары и периодически (раз в полчаса) – оптическим пирометром. Несмотря на то что длительность отжигов достигала 14 ч, постоянство температуры выдерживалось с хорошей точностью – ее колебания составляли не более  $\pm 20^\circ\text{C}$ .

Определение количества Хе, выделившегося к моменту измерения из образца, проводилось методом изотопного разбавления с использованием в качестве трассера моноизотопа  $^{128}\text{Xe}$ . В зависимости от температуры отжига суммарное количество Хе, выделившегося в конкретном опыте, составляло примерно 20–80% полного количества газа, содержащегося в образце.

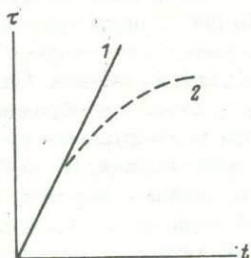
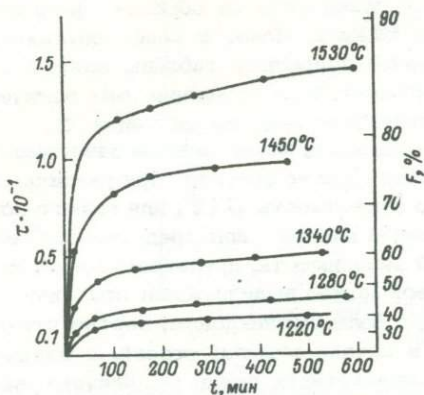


Рис. 1. Изотермические отжиги монацита Steenskampkraal.  
 $F$  - доля выделившегося газа.

Рис. 2. Координаты  $\tau(t)$ .

1 - выделение газа по закону классической объемной диффузии;  
 2 - кривая, свидетельствующая о нарушении законов объемной диффузии.

Экспериментальные результаты. Типичные результаты представлены в графическом виде на рис. 1.

Первое, что бросается в глаза при рассмотрении какого-либо отдельного опыта, это несоответствие временного хода выделения газа закону Фика. Наиболее отчетливо в этом можно убедиться, если воспользоваться для представления экспериментальных данных координатами  $\tau(t)$ , где  $\tau \equiv \frac{Dt}{R^2}$  - фактор Фурье ( $D$  - коэффициент диффузии,  $R$  - радиус зерна,  $t$  - время). В этих координатах в силу определения величины выделение газа, согласно закону классической объемной диффузии, изобразится прямой линией, выходящей из начала координат: тангенс угла наклона этой линии будет равным  $\frac{D}{R^2}$ . Любое отклонение экспериментальной зависимости от прямой линии будет свидетельствовать о нарушении закона объемной диффузии. Иллюстрацией вышесказанного служит рис. 2.

Для нахождения  $\tau$  мы использовали обращение бесконечного ряда

$$Q(\tau) = Q_0 \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 \tau),$$

где  $Q_0$  - начальное количество газа в образце;  $Q(\tau)$  - количество газа, оставшегося в образце к настоящему моменту;  $\tau$  - фактор Фурье. Этот ряд представляет собой решение уравнения Фика,

описывающее временной ход выделения газа из образца сферической формы при изотермическом отжиге. Нами, с использованием ЭВМ „НАИРИ-2“, были составлены подробные таблицы зависимости  $Q(\tau)$ . Эти таблицы по экспериментально определяемым величинам  $Q$  позволяют находить соответствующие им значения  $\tau$ .

На рис. 1 представлены типичные экспериментальные зависимости, иллюстрирующие процесс выделения газа во времени, при различных температурах отжига. Видно, что зависимость  $Q(\tau)$  для любого конкретного отжига изображается кривой линией – непосредственное свидетельство нарушения временной зависимости, предсказываемой классической теорией. На любой кривой можно выделить два практически прямолинейных участка: первый, с большим наклоном, соответствующий быстрому выделению газа в начале отжига; второй, с наклоном значительно меньшим, – соответствует очень медленному выделению газа на протяжении большей части опыта.

Наличие на кривой  $Q(\tau)$  двух прямолинейных участков наводит на мысль о возможности „спасения“ классической теории. Действительно, для объяснения подобной формы кривой достаточно предположить, что газ выделяется из двух независимых резервуаров, характеризующихся разными энергиями активации. Например, в начальной стадии отжига выделяется газ, скопившийся в трещинах и прочих поверхностных дефектах структуры, а впоследствии наблюдается выделение газа из собственно кристаллической структуры минерала. Подобные объяснения наблюдаемого вида кривых выделения газа при изотермическом отжиге встречаются в литературе (Lawrence, 1978). При этом из величины тангенса угла наклона пологой части прямой извлекается информация об „истинном“ коэффициенте диффузии.

В нашем случае такое объяснение не проходит. Во-первых, следует обратить внимание на то, что, по-видимому, количество газа, выделяющегося из резервуара с малой энергией активации, должно оставаться постоянным при любой температуре отжига. Из рис. 1 видно, что это не так. Во-вторых, на рис. 3 приведена кривая, соответствующая отжигу, в ходе которого в момент времени  $t_{\Pi}$  была несколько повышена температура, а тем самым и коэффициент диффузии. Подъем температуры был произведен уже на пологой части кривой, т. е. после практически полного прекращения быстрого выделения газа. Таким образом, можно считать, что в момент подъема температуры выделение газа происходило только из одного резервуара, с большой энергией активации.

С учетом изложенного посмотрим, какую форму кривой предсказывает классическая теория. Ввиду того что в ходе эксперимента температура (а следовательно, и коэффициент диффузии) повысилась не скачком, а за конечное время, предположим, что коэффициент диффузии  $D$  (с момента  $t_{\Pi}$ ) рос экспоненциально (конечный результат от конкретной модели роста коэффициента диффузии не зависит).

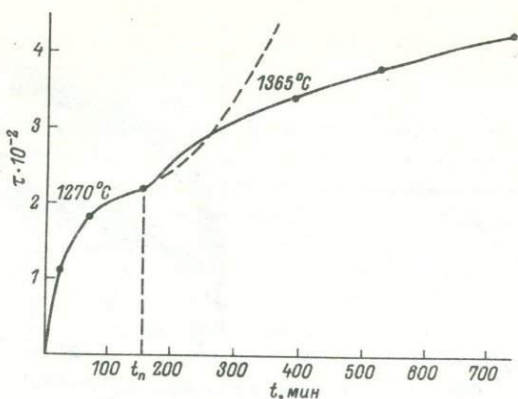


Рис. 3. Изотермический отжиг с повышением температуры в момент  $t_n$ .

Итак, пусть

$$D(t) = \begin{cases} D_0, & 0 < t < t_n \\ D_0 + \Delta D \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_n - t}{B}\right) \right], & t_n \leq t \leq \infty, \end{cases} \quad (1)$$

$\Delta D, B > 0,$

где  $D_0$  - коэффициент, соответствующий первоначальной температуре отжига;  $\Delta D$  и  $B$  - параметры экспоненты;  $\Delta D > 0, B > 0$  - условия возрастания коэффициента диффузии. График этой зависимости приведен на рис. 4.

Тогда зависимость от времени  $t$  фактора Фурье  $\tau$ , согласно классической теории, выразится формулой (полагаем  $R \equiv 1$ ):

$$\tau(t) = \begin{cases} D_0 t, & 0 < t < t_n \\ D_0 t_n + \int_{t_n}^t \left\{ D_0 + \Delta D \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_n - x}{B}\right) \right] \right\} dx, & t_n \leq t < \infty \end{cases} \quad (2)$$

или после интегрирования:

$$\tau(t) = \begin{cases} D_0 t, & 0 < t < t_n \\ D_0 t + \Delta D \left[ t + B \exp\left(-\frac{t_n - t}{B}\right) - t_n - B \right], & t_n \leq t < \infty \end{cases} \quad (3)$$



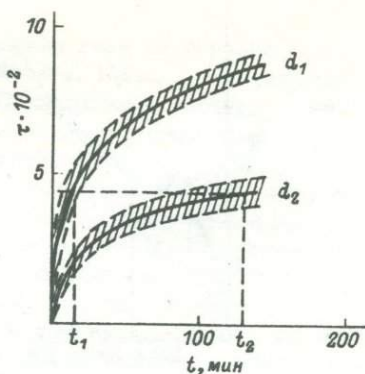
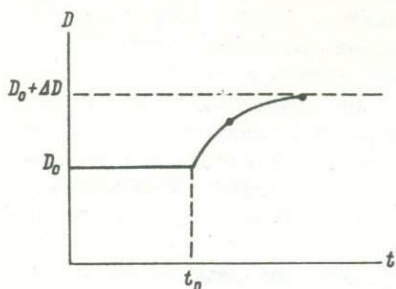


Рис. 4. График зависимости

$$D(t) = \begin{cases} D_0, & 0 < t < t_n \\ D_0 + \Delta D \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_n - t}{B}\right) \right], & t_n \leq t < \infty. \end{cases}$$

Рис. 5. Результаты по выделению Хе из зерен различного диаметра.

$$40 \text{ мк} \leq d_1 \leq 70 \text{ мк}, \quad 250 \text{ мк} \leq d_2 \leq 350 \text{ мк}.$$

Нас интересует характер вогнутой кривой  $\tau(t)$  начиная с момента времени  $t_n$ : нетрудно убедиться, что вторая производная от  $\tau(t)$  по времени выражается формулой  $\tau''(t) = \frac{\Delta D}{B} \exp\left(-\frac{t_n - t}{B}\right)$  при  $t_n \leq t < \infty$ .

Видно, что при  $\Delta D > 0, B > 0$  оказывается, что и  $\tau''(t) > 0$ , т. е. кривая вогнута вверх. Экспериментальная же кривая, изображенная на рис. 3, вогнута вниз. Таким образом, предсказания классической теории не выполняются и в этом случае.

Однако, несмотря на, казалось бы, уже доказанную неприменимость законов объемной диффузии к нашему случаю, окончательной проверкой этого утверждения, конечно же, должны стать эксперименты по выделению газа из зерен различной величины. Дело в том, что классическая теория основана на дифференциальном уравнении в частных производных, которое решается при заданных граничных и начальных условиях. Поэтому в решении уравнения фигурирует параметр, отражающий наличие этих условий. В случае образца сферической формы таким параметром является радиус сферы  $R$ . Следует отметить, что в конечном итоге это имеет место вследствие многоскачкового механизма выделения газа, так как именно в этом предположении выводится уравнение Фика. В выражениях же, выводимых в теориях, основанных на уравнении для кинетики

химической реакции 1-го порядка, такой параметр отсутствует, что очевидно ввиду односкачкового механизма выделения газа, принимаемого в этих теориях.

Итак, с целью окончательной проверки вывода о том, что для описания выделения Хе из монацита нельзя применять классическую объемную диффузию, был проведен ряд экспериментов с зернами различных размеров. Для этого были выбраны две фракции с сильно различающимися диаметрами зерен  $40 \text{ мкм} \leq d \leq 70 \text{ мкм}$  и  $250 \text{ мкм} \leq d \leq 350 \text{ мкм}$ . Проводились изотермические отжиги этих фракций при одной и той же температуре. На рис. 5 приведены осредненные результаты трех таких отжигов для каждой фракции. Наблюдается явная зависимость скорости выделения газа от размера зерна. Из зерен меньшего радиуса Хе выходит быстрее, чем из зерен с большим радиусом.

Классическая теория предсказывает, что отношение факторов Фурье, взятых в какой-либо фиксированный момент времени, обратно пропорционально отношению квадратов радиусов соответствующих

зерен: 
$$\frac{\tau_1(t)}{\tau_2(t)} = \frac{R_2^2}{R_1^2} = \text{const.}$$

В нашем случае  $\frac{R_2^2}{R_1^2} \approx \left(\frac{250}{70}\right)^2 \approx 13$ ; следовательно, в любой

момент времени фактор Фурье, описывающий выделение газа из малого зерна, должен превышать фактор Фурье большого зерна более чем в 13 раз. Из рис. 5 видно, что экспериментальное отношение факторов Фурье не превышает 2 и, кроме того, не является постоянным.

Резюмируем основные качественные выводы, вытекающие из рассмотрения экспериментальных результатов.

1. С одной стороны, в координатах  $\tau(t)$  экспериментальные зависимости изображаются кривыми линиями — прямое доказательство неприменимости законов классической диффузии. Об этом же свидетельствует характер изменения вогнутости экспериментальной кривой при повышении температуры в процессе отжига.

2. С другой стороны, наблюдается зависимость скорости выделения газа от величины зерна — доказательство того, что Хе выделяется из монацита по многоскачковому механизму. Однако при этом количественно выводы классической теории не подтверждаются.

Спектр энергий активации в классической объемной диффузии. В этом разделе мы попытаемся показать, как столь противоречивая на первый взгляд картина выделения Хе из монацита получает свое естественное объяснение при расширении рамок теории объемной диффузии путем введения в нее представлений о наличии спектра энергий активации.

Впервые понятие о спектре энергий активации в теории объемной диффузии было введено в работе А.Н. Мурина и др. (1961), в которой предложен приближенный метод обработки экспериментальных результатов по изотермическому отжигу, позволяющий выя-

вить спектр энергий активации процесса диффузии. Покажем, что в расширенной теории объемной диффузии получаются следствия, соответствующие экспериментальной картине. Для этого необходимо детально рассмотреть соответствующий формализм.

Итак, пусть процесс диффузии осуществляется атомами, для которых можно ввести функцию распределения по энергиям активации  $N_0 = N_0(E)$  такую, что общее количество газа, содержащегося в образце,  $Q_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} N_0(E) dE$ .

Тогда количество газа, оставшегося в образце при изотермическом отжиге к моменту  $t_\infty$ , выразится формулой

$$Q(t) = \frac{6}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ N_0(E) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_0 t}{R^2} e^{-\frac{E}{kT}}\right) \right\} dE. \quad (4)$$

Введем обозначение  $\frac{\pi^2 D_0 t}{R^2} = \tau_0$  - фактор Фурье при  $T = \infty$ , умноженный на  $\pi^2$ , тогда (4) можно записать так:

$$Q(\tau_0) = \frac{6}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ N_0(E) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}}\right) \right\} dE. \quad (5)$$

Обозначим  $f(E, \tau_0) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}}\right)$ ,

тогда (5) запишется в виде

$$Q(\tau_0) = \frac{6}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} N_0(E) f(E, \tau_0) dE. \quad (6)$$

Для дальнейших рассуждений важную роль будут играть свойства функции  $f(E, \tau_0)$ , рассмотрим их подробнее.

При фиксированном  $t$

$$f(E, \tau_0) = \begin{cases} 0, & \text{при } E \rightarrow -\infty \\ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645, & \text{при } E \rightarrow +\infty, \end{cases}$$

т. е.  $f(E, \tau_0)$ , рассматриваемая как функция  $E$ , при любом  $t$  является ограниченной сверху и снизу.

Во времени функция  $f(E, \tau_0)$ , рассматриваемая как функция только  $E$ , перемещается вдоль оси  $E$  параллельно самой себе, с сохранением формы. Покажем это.

Транслированная (в сторону увеличения  $E$ ) функция есть

$$f(E - \Delta E, \tau_0) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}). \text{ Пусть } \tau_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \equiv \tau_0', \text{ тогда } f(E - \Delta E, \tau_0) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \tau_0' e^{-\frac{E}{kT}}) = f(E, \tau_0');$$

при этом из  $\Delta E > 0$  следует  $\tau_0' > \tau_0$ , что требовалось доказать.

Покажем, что функция  $f(E, \tau_0)$ , рассматриваемая как функция  $E$ , имеет точку перегиба и найдем эту точку. Имеем

$$f_E''(E, \tau_0) = \frac{\tau_0}{(kT)^2} e^{-\frac{E}{kT}} \left\{ \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-n^2 \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}}} - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}}} \right\}.$$

Введем обозначение  $E_0(\tau_0) \equiv kT \ln \alpha \tau_0$ , где  $\alpha > 0$  — неизвестная константа, тогда

$$f_E''(E, \tau_0) = \frac{1}{\alpha (kT)^2} \left\{ \frac{1}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\frac{n^2}{\alpha}} - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2}{\alpha}} \right\}.$$

Выполнение равенства  $f_E''(E, \tau_0) = 0$  эквивалентно тому, что имеет место равенство

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\frac{n^2}{\alpha}} = \alpha \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2}{\alpha}}. \quad (7)$$

Нам нужно найти значение параметра  $\alpha$ , при котором выполняется равенство (7). Методом последовательных приближений с использованием „НАИРИ-2“, получаем значение  $\alpha = 1.273$ .

Итак, функция  $f(E, \tau_0)$  имеет точку перегиба, которая смещается со временем вдоль оси  $E$  по закону

$$E_0(\tau_0(t)) = kT \ln 1.273 \tau_0 = kT \ln \frac{1.273 \pi^2 D_0 t}{R^2}. \quad (8)$$

Значение функции в точке перегиба  $f(E_0, \tau_0) = 0.467$ .

С формальной точки зрения, имея в виду описанные выше свойства функции  $f(E, \tau_0)$  и формулу (6), выделение газа из образца можно представить себе как „заметание“ площади под первоначальным распределением  $N_0(E)$  движущейся во времени по логарифмическому закону вдоль оси  $E$  кривой  $f(E, \tau_0)$ . Рис. 6 иллюстрирует сказанное.

Ясно, что при незначительных смещениях вдоль оси  $E$  (а именно такой случай имеет место для реального изотермического отжига) можно, в первом приближении, любое достаточно широкое распределение  $N_0(E)$  считать постоянным. В этом случае доля выделив-

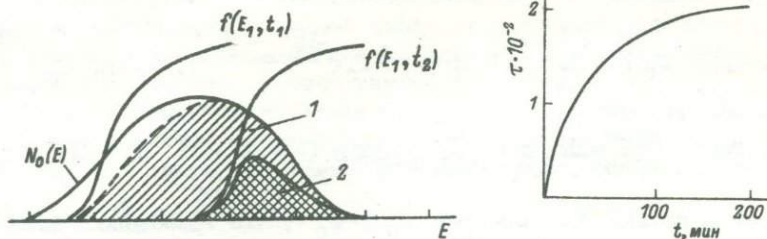


Рис. 6 Выделение газа при наличии спектра энергии активации  $t_2 > t_1$ .

1 - газ, оставшийся в образце к моменту  $t_1$ , 2 - к моменту  $t_2$ .

Рис. 7. Кривая, полученная в предположении о наличии распределения по энергиям активации:

$$N_0(E) = \begin{cases} 0, & \text{при } E < 1 \text{ эВ, } E > 3 \text{ эВ} \\ \text{const,} & \text{при } 1 \text{ эВ} < E < 3 \text{ эВ.} \end{cases}$$

Произвольно выбраны следующие значения параметров:

$$\frac{\pi^2 D_0}{R^2} = 12.8 \text{ с}^{-1}, \quad T = 1500^\circ \text{К.}$$

шегося газа будет пропорциональна  $\sim (1 - \ln t)$ , что в координатах  $\tau(t)$  дает кривые, похожие по своему виду на экспериментальные (рис. 7). В этом же приближении легко смоделировать и характер изменения вида кривой  $\tau(t)$  при повышении температуры в ходе изотермического отжига.

Остается понять, какой должна быть зависимость скорости выделения газа от величины зерна в случае наличия спектра энергий активации. Кажущийся фактор Фурье  $\tau$  однозначно определяется количеством оставшегося газа. Последнее в свою очередь однозначно определяется положением на оси  $E$  точки перегиба  $E_0(t)$  функции  $f(E, \tau_0(t))$ . Из формулы (8) следует, что для двух разных зерен с малым радиусом  $R_1$  и большим радиусом  $R_2$  одинаковые количества газа останутся в моменты времени соответственно  $t_1$  и  $t_2$ , определяемые из соотношения  $E_0(R_1, t_1) = E_0(R_2, t_2)$ , т. е.  $\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2$ .

Таким образом, в случае наличия спектра энергий активации для зерен различного размера нужно сравнивать не факторы Фурье в определенный момент времени, а времена, соответствующие определенному количеству оставшегося газа. Из рис. 5 видно, что отношение  $\frac{t_1}{t_2}$ , взятое при фиксированном количестве оставшегося газа (т. е. при фиксированном  $\tau$ ), остается приблизительно посто-

янным и равным  $\approx 14$ . Наблюдается грубое количественное совпадение с теоретическими предсказаниями.

Итак, в рамках формализма классической объемной диффузии, расширенной введением представлений о наличии спектра энергий активации, получено качественное согласие с экспериментом. В настоящей работе мы ограничимся сделанным, оставляя вопрос о физической интерпретации формализма открытым.

## Л и т е р а т у р а

Му р и н А.Н., Б а н а с е в и ч С.Н., М о р о з о в а И.М. К вопросу о диффузии радиогенных газов из минералов. - Геохимия, 1962, № 10, с. 874-879.

Lawrence G.T. A review of the diffusion coefficient of fission-product rare gases in uranium dioxide. - J. Nucl. Mat., 1978, v. 71, N 2, p. 195-218.

Nicolaysen L.O., Burger H.J. Note on an extensive zone of 1000 million old metamorphic and igneous rocks in South Africa. - Actes du Col. Intern. de Geochronol. absolue, Nansey, May 1965, Sci. de la Terre, 1964-1965, v. 10, N 3-4.

Shukoljukov J., Kirsten T., Iessberger E. The Xe-Xe spectrum technique, a new dating method. - Earth and Plan. Sci. Lett., 1974, v. 24, N 2, p. 271-281.

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО  
ФАКТОРА НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОГЕННОГО  
АРГОНА ИЗ МИНЕРАЛОВ

Отсутствие идеальных, ненарушенных изотопных систем, обладающих „абсолютной“ возрастной информацией, становится все более очевидным. Нарушение закрытости изотопных систем — чаще всего результат действия повторных посткристаллизационных процессов. Необходимо знать пути качественной и количественной оценок степени отклонения экспериментальных данных возраста от их истинных значений. Это обстоятельство определяет важность изучения процессов миграции редких газов в естественных минералах (редкие газы He, Ar, Xe лежат в основе применяемых U-He, K-Ar, Ar-Ar, Xe-Xe и J-Xe методов).

Одним из возможных способов изучения подвижности изотопов является геохронологическое исследование минералов в зонах закономерных изменений в различных геологических ситуациях. Однако навряд ли такой подход достаточен для выбора объективных критериев достоверности цифр возраста, так как не всегда можно выбрать из ряда конкурирующих параметров тот, который в большей степени возмущает изотопную систему.

Активным методом изучения миграции является моделирование природных процессов в лабораторном эксперименте. Этот путь позволяет четко контролировать параметры воздействия; однако, естественно, возникают трудности относительно тех условий, которые не соблюдены или не могут быть соблюдены в модельном эксперименте. В частности, всегда остается сомнение в правомерности изменения масштаба времени при переходе от природных условий к лабораторным за счет соответствующего формирования температурного режима системы. В общем случае речь идет о возможности или невозможности создания такого модельного оператора воздействия  $\lambda = \lambda(t, T, p)$ , который был бы эквивалентен оператору „...  $L = L(t', T', p')...$ “, действующему в природных условиях. Поэтому только метод последовательных приближений, т. е. постоянный переход от лабораторного моделирования к выяснению границ применимости его данных на природных объектах, будет постепенно приближать нас к решению поставленных сверхзадач — создание количественного аппарата описания нарушенных изотопных систем.

Большая часть работ, выполненных по изучению подвижности инертных газов в минералах и обобщенных в ряде обзоров, посвящена процессам термически-активированной диффузии (Герлинг,

1961; Fechtig, Kalbitzer, 1966; Морозова, Ашкинадзе, 1971; Musset, 1969), интерпретация данных которой неоднозначна. Данная работа также посвящена некоторым дискуссионным вопросам кинетики газоотделения при термической активации минералов.

„Классическая“ диффузия. Классические уравнения диффузии – процесса массопереноса в твердом теле в результате теплового движения – были сформулированы А. Фиком в 1855 г. и остались в силе до сих пор. Если атомы распределены неравномерно и существует градиент концентрации и в более общем случае – градиент химического потенциала, то в среде возникает направленный диффузионный поток

$$Q = -D \operatorname{grad} C, \quad (1)$$

или в случае одномерной диффузии

$$Q_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2)$$

где  $Q$  – количество вещества, переносимого через единицу поверхности в единицу времени (в г/см<sup>2</sup> с),  $C$  – концентрация,  $D$  – коэффициент диффузии, константа, определяющая скорость диффузии (в см<sup>2</sup>/с).

При изучении диффузии часто используют второй закон Фика, который описывает распределение концентрации в каждой точке среды как функцию времени

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta^2 C. \quad (3)$$

Существуют различные методы решения диффузионного уравнения при заданных начальных и граничных условиях. В случае миграции газов из твердых тел обычно предполагается: 1) однородное распределение диффундирующих атомов в момент времени  $t = 0$ , 2) нулевая концентрация на поверхности (т. е. обычно пренебрегают возможностью диффузии в обратном направлении), 3) накопление радиогенного продукта во время диффузии не учитывается. Для указанных начальных и граничных условий используются различные приближенные решения уравнения (3), которые связывают долю потери с величиной  $F_0 = \frac{Dt}{r^2}$  при заданных температуре и времени. Таким образом, коэффициент диффузии может быть рассчитан при изотермической потере аргона в определенном интервале времени. Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется эмпирическим уравнением Аррениуса

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \quad (4)$$

где  $D_0$  (частотный фактор),  $E$  – величина энергии активации,



Макроскопическое смещение частиц в диффузионном процессе является результатом отдельных, случайных актов перемещения атомов. Рассмотрение процессов перемещения на атомарном уровне позволяет вскрыть физический смысл величин  $D$  и  $E$ . Процессы термического перемещения в твердых телах осуществляются путем последовательных переходов атомов из одного положения с минимумом потенциальной энергии в другое. Это требует локальной деформации кристаллической решетки, т. е. преодоление потенциального барьера ( $E$  — энергия активации), от величины которого во многом зависит вероятность перемещения. Энергия активации — один из критериев сохранности радиогенного аргона. Ее большая величина определяет большую сохранность. Скорость переноса вещества определяется числом переходов ( $n$ ) и длиной скачка ( $r$ ). Коэффициент диффузии  $D \sim \Gamma r^2$ , где  $\Gamma = \frac{n}{t}$  (частота перехода). Частота пересечения барьера, согласно данным статистической механики  $\Gamma = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G/RT}$ , где  $\frac{kT}{h} = \nu$  ( $\nu$  — дебаевская частота, равная  $\sim 10^{13}$  с<sup>-1</sup>, т. е. частота колебаний в направлении седловой точки) и  $\Delta G$  — изменение свободной энергии области, в которой атом смещается из своего исходного положения к перевальной точке, т. е. работа обратимого изотермического процесса при постоянном давлении, затрачиваемая на медленное передвижение атома к седловой точке при непрерывном согласованном движении атомов матрицы. Таким образом,  $D = r^2 \nu e^{-\Delta G/RT}$ , где  $\nu$  — константа решетки (от 1 до 10),  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $D = r^2 \nu e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}$ , т. е.  $D = D_0 e^{-E/RT}$ , где  $D_0 = \nu r^2 e^{\Delta S/R}$  — определяется изменением энтропии при перемещении.

При изучении процессов газоотделения в вакууме исследователи описывали кинетику выделения приведенными уравнениями классической объемной диффузии. Термин „классическая“ диффузия означает, что поведение выделившегося газа в зависимости от времени описывается вторым законом Фика, а температурная зависимость управляется уравнением Аррениуса. На атомном уровне это означает, что движение всех атомов газа характеризуется как ряд прыжков определенной и одной величины  $E$  для всего количества газа.

Изучение показало, что наряду с редкими случаями, в которых кинетика газоотделения аппроксимируется классическим уравнением Фика, чаще всего это уравнение не может описать процесса. Отклонения от классической диффузии проявляются в том, что не соблюдаются необходимые зависимости: 1) скорости выделения газа от времени, 2) количества выделенного газа от величины зерна исследуемой фракции минерала, 3) температурная зависимость коэффициента диффузии не подчиняется уравнению Аррениуса, т. е. вместо прямой, наклон которой определяет величину энергии активации, появляются сложные кривые.

Большинство исследователей считают, что отклонение от классической диффузии и появление сложной температурной зависимости — результат трансформации кристаллической решетки в вакуумных условиях и изменения механизма диффузии. Отсюда вытекает неправомочность экстраполяции значений кинетических параметров, полученных при высоких температурах, к низким и необходимость оперировать только кинетическими данными, полученными при низкой температуре, характерной для потери в природных условиях. Часто исследователи используют уравнение Фика при расчете коэффициента диффузии для построения графика Аррениуса в координатах  $\ln D$  от  $1/T$  и получают ломаную прямую. Значения энергий активации, рассчитанные по высокотемпературному участку прямой, получаются меньше низкотемпературных. Подобные парадоксальные результаты были получены для выделения летучих элементов из метеоритов и были подвергнуты резкой критике с точки зрения кинетических и термодинамических концепций (Alaerts, Anders, 1979).

Однако до последнего времени идеи классической диффузии находили поддержку в следующих экспериментальных результатах: 1) зависимости кажущегося значения возраста от величины зерна, 2) удовлетворительном описании процессов потери радиогенного аргона аппаратом объемной диффузии в зонах контактового метаморфизма (Hart, 1964; Hanson e. a., 1967); 3) опытами по нагреванию флюгопита в гидротермальных условиях стабильности решетки и получением единой энергии активации во всем температурном интервале (Giletti, 1974). Таким образом, несмотря на многие случаи отклонения от закона Фика, идеи объемной диффузии еще пользуются популярностью и не определены четко границы ее применения.

Понимая важность учета процессов трансформации решетки в процессе нагревания минералов и их влияние на кинетику выделения, учитывая особенности вакуумных условий нагревания с точки зрения нестабильности решетки, мы полагали, что причина несоответствия характера выделения инертных газов уравнениям Фика заключается в неидеальной, неизотропной структуре естественных минералов. Отсутствие зависимости количества выделенного газа от величины зерна объясняли существованием неизвестного эффективного радиуса диффузии, меньшего по сравнению с физическим размером зерна, большим количеством стоков, малоскачковым механизмом миграции, характерным для естественных кристаллов благодаря их нарушенности.

Таким образом, с точки зрения современных представлений, в реальной кристаллической решетке происходит термически активированное перемещение атомов газа по дефектам решетки, их уход на стоки и параллельно идущий прогресс отжига нарушений. Если зафиксировано несколько типов дефектов, которые отжигаются независимо друг от друга, то процесс в целом характеризуется рядом значений энергии активации. Это явление, не учитываемое формулами объемной диффузии при расчете  $D$ , объясняет нарушение

линейной зависимости на графике Аррениуса. Различные значения кинетических параметров, выявленных в процессе отжига газа, в случае отсутствия фазовых переходов при нагревании отражают распределение аргона в участках структуры минералов, не одинаковых по свойствам. В связи с этим представляется возможной экстраполяция данных, полученных при высоких температурах, в область низких температур, учитывая различную населенность аргоном энергетических участков структуры. Результаты лабораторного моделирования можно распространить для описания потерь газа в природных объектах при аналогичных условиях потери.

Итак, основные дискуссионные вопросы можно сформулировать следующим образом: 1) границы применимости объемной диффузии, 2) природа отдельных энергетических положений аргона в структуре минерала, 3) степень соответствия условий нагревания при лабораторном моделировании природным воздействиям. Решению первого из выделенных вопросов во многом способствуют результаты нейтронно-активационного метода  $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ .

Метод  $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$  и проблемы „классической“ диффузии. Этот метод является нейтронно-активационной разновидностью  $\text{K} - \text{Ar}$  метода.  $^{39}\text{Ar}$  образуется по реакции  $(n, p)$  из  $^{39}\text{K}$ . Отношение  $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$  заменяется отношением  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .  $^{39}\text{Ar}$  является мерой концентрации калия в образце. Учитывая, что оба изотопа — газы, значения возраста могут быть получены для различных температурных ступеней при нагревании в вакууме — появляется возможность получения спектров „кажущихся“ значений возраста для одного минерала в зависимости от доли выделенного  $^{39}\text{Ar}$ , т. е. в зависимости от температуры. Основоположники метода при описании облика спектров исходили из представлений „классической“ диффузии по радиусу зерна  $r$  с единичными значениями параметров  $D$ ,  $D_0$ ,  $E$  и распределением частиц, составляющих минерал по нормальному или логнормальному закону (Merrihue, Turner, 1966; Turner, 1968, 1969). При равномерном распределении калия среди частиц при отсутствии наложенных процессов распределение  $^{40}\text{Ar}$  будет равномерным и распределение  $^{39}\text{Ar}$ , продуцированного на калии, будет также равномерным. При ступенчатом нагревании на графике в координатах  $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$  (возраст) от доли выделенного аргона значение  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  не будет изменяться, форма спектра соответствует плато (типа  $p$ ). Возраст образца соответствует возрасту, определяемому обыкновенным  $\text{K} - \text{Ar}$  методом. Если минерал испытал воздействие, то его возраст меньше истинного и иногда соответствует повторному процессу.

Если потеря определяется объемной диффузией, то мелкие частицы теряют аргон легче вплоть до полного удаления. Равномерность распределения  $^{39}\text{Ar}$  сохраняется. При лабораторном нагревании мелкие частицы, повторявшие большую долю аргона, обезгаживаются быстрее, т. е. в области низких температур отношение  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  мало; при высоких температурах вклад вносят крупные частицы и величина  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  может отвечать возрасту невозмущенного образца. Форма кривой спектра будет напоминать лестницу вверх

(типа  $i$ ). Применение этого метода для датирования лунных пород показало его широкие возможности. Возраст, полученный по высокотемпературному участку кривой, совпадал с возрастными, полученными  $U-Pb$  и  $Rb-Sr$  методами в их наиболее надежном изохронном варианте (Turner *et al.*, 1972; Podosek, Huneke, 1973; Husain, 1974).

Однако значительные отклонения от предложенных моделей были обнаружены при изучении земных пород (Lanphere, Dalrymple, 1971; Dalrymple, Lanphere, 1974; Ашкинадзе и др., 1977). Применение этого метода, основанного на теории объемной диффузии, представляло значительный интерес; он широко применялся как зарубежными, так и отечественными исследователями для датирования минералов, испытавших наложенное воздействие (контактный или региональный метаморфизм). Обобщая опубликованные данные, следует отметить следующие аномалии: 1) возраст высокотемпературного плато всегда меньше возраста кристаллизации даже при небольших долях потери; 2) часто наблюдается „плато“, несмотря на то что возраст имеет заниженное „кажущееся“ значение; 3) иногда появляется тип  $d$  (лестница вниз).

Для биотитов в зонах контактового метаморфизма всегда наблюдается „плато“, хотя аргонограммы несут отпечаток наложенного воздействия (Ашкинадзе и др., 1977). Метод  $^{40}Ar-^{39}Ar$ , являясь уникальным методом датирования микроколичеств минерала, тонким инструментом изучения изотопной микроструктуры образцов, перспективен для изучения процессов миграции инертных газов, но не может быть в настоящее время применен для датирования открытых систем с целью получения однозначной и достоверной возрастной информации. Классическая диффузия, положенная в качестве теоретической основы метода, не может объяснить сумму результатов. Однако в общих чертах результаты метода  $^{40}Ar-^{39}Ar$  можно объяснить, исходя из существования спектров энергий активации из-за несовершенства структуры реальных кристаллов (Левский и др., 1976; Морозова и др., 1978). Мы исходим из ранее высказанного предположения о том, что атомы инертного газа, в частности аргона, заполняют дефектную структуру реальной решетки.

При термическом воздействии на решетку удаление атомов аргона из различных дефектов происходит независимо и с различной скоростью, определяемой глубиной энергетической ямы, которая соответствует данному типу дефектов. Относительное количество аргона, мигрирующего с той или иной энергией активации, определяется относительной концентрацией дефектов того или иного типа.

Атомы аргона любого генезиса, в том числе атомы изотопа  $^{39}Ar$ , занимают дефекты решетки в соответствии с концентрацией дефектов. При ступенчатом отжиге минерала, не испытавшего наложенного процесса, будет отмечено постоянство отношения  $^{40}Ar/^{39}Ar$  для всех температурных фракций и плато для всего спектра возрастных значений (рис. 1).

В результате наложенного процесса часть радиогенного аргона из низкоэнергетического положения теряется, и если при этом де-

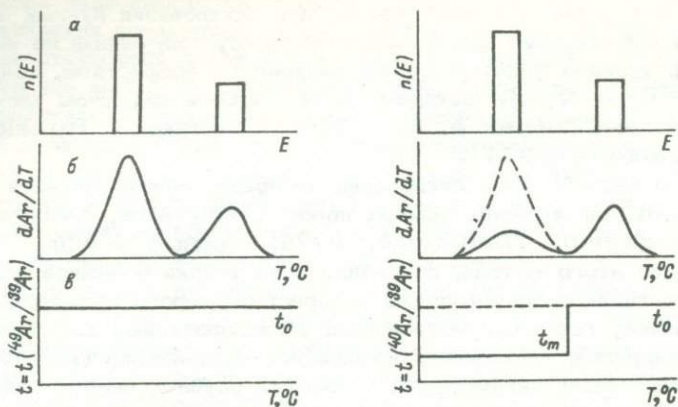


Рис. 1. Система радиогенный аргон – дефект решетки в исходном минерале.

а – энергетическое распределение дефектов в решетке, б – аргонограмма, в – вид возрастного спектра.

Рис. 2. Воздействие температурного импульса (метаморфизма) на систему радиогенный аргон – дефекты решетки (дефекты не отжигаются).

Условные обозначения те же, что на рис. 1.

фекты не отжигаются ( $E_{\text{деф}} > E_{40\text{Ar}}$ ), то распределение  $^{39}\text{Ar}$  будет иметь тот же характер, что и для минерала, не затронутого наложенным процессом. В низкотемпературной области спектра возрастных значений будет наблюдаться „завал“ отношения  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , характеризующий термическую историю образца (рис. 2).

Для идеального образца, который теряет радиогенный аргон, не изменяя относительного распределения дефектов, сохраняют силу и метод  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , и метод аргонографии. Именно этот случай реализуется в большинстве исследований лунного и метеоритного вещества.

В общем случае кроме потери части радиогенного аргона должен наблюдаться отжиг дефектов, переход низкотемпературных дефектов в высокотемпературные, т. е. упорядочение (кристаллизация) решетки. Поскольку распределение  $^{39}\text{Ar}$  „следит“ за относительной концентрацией дефектов, то может иметь место (рис. 3) плато или даже „падающий“ характер спектра возрастных значений (меньший возраст при более высокой температуре).

В этом случае теряется информативность метода  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , хотя метод аргонографии сохраняет силу; примером могут служить биотиты зоны контакта беломорских гнейсов с интрузией „Озерная Варака“. Если после прекращения нагрева, вызванного наложенным

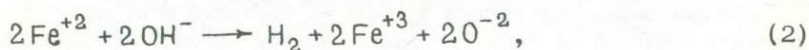
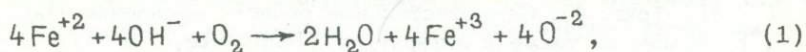
Рис. 3. Воздействие температурного импульса (метаморфизма) на систему радиоактивный аргон-дефекты решетки (дефекты отжигаются синхронно с потерей аргона).

Условия те же, что на рис. 1.

процессом, при последующем охлаждении происходит восстановление дефектной структуры (аморфизация решетки), то остается радиоактивный аргон вновь распределяется в соответствии с концентрацией дефектов. В этом случае теряют силу и метод возрастных спектров, и метод аргонографии. Даже для высокотемпературных участков спектра отношение  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  не соответствует дометаморфическому возрасту, т. е. времени кристаллизации.

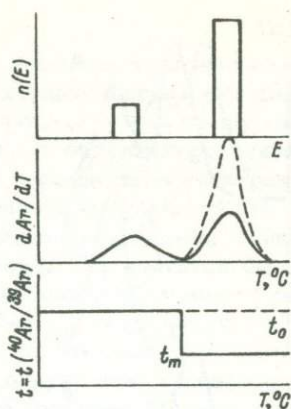
Таким образом, с точки зрения представлений о миграции газа, в реальной решетке возникают возможности объяснения сложной картины спектров с самой общей точки зрения, учитывая несовершенство структуры. Однако остается открытым вопрос об идентификации этих несовершенств решетки в связи с природой спектров энергий активации выделения аргона, о связи между характером кинетической кривой и изменениями структуры. Была осуществлена попытка решить эти вопросы для слюд в случае их нагревания в различных условиях.

Структурно-кристаллохимический фактор и кинетика выделения аргона и слюд. Известно, что изменения, которые происходят в кристаллической решетке слюды при ее нагревании в вакууме, сводятся к процессам окисления и дегидроксиляции согласно следующим уравнениям (Addison W.E., Sharp J.H., 1962):



Из них реакция (1) характерна для нагрева в атмосфере кислорода, (2) и (3) - в вакууме, причем реакция (3) - собственно дегидроксиляция (ДКС), а реакции (1) и (2) - реакции дегидроксиляции в результате окисления двухвалентного железа.

Для того чтобы выяснить связь между процессами выделения аргона и воды из структуры слюд, важно было изучить независимое влияние окисления и собственно дегидроксиляции. Для этого можно было сопоставить характер выделения аргона и воды в условиях с различной скоростью протекания окислительных процессов (воздух > вакуум > атмосфера водорода).



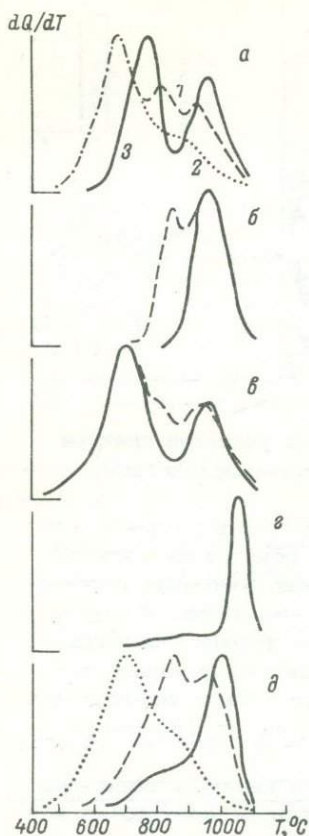


Рис. 4. Кинетика выделения аргона, воды, водорода из биотита после его нагревания в различных условиях.

1 -  $H_2O$ , 2 -  $H_2$ , 3 -  $^{40}Ar$ . а - исходный биотит; б - нагрев в вакууме при  $700^\circ C$ ; в - прогрев в гидротермальных условиях  $P_{H_2O} = 1$  кбар,  $T = 700^\circ C$ ; г - прогрев на воздухе,  $700^\circ C$ ; д - прогрев в атмосфере  $H_2$ .

Литературные данные указывают на отсутствие (Хуцаидзе, 1962; Rimsaite, 1973) прямой связи между процессами окисления и потерей  $Ar$ . Доля потери  $Ar$  при нагревании на воздухе по сравнению с вакуумом меньше или равна (Меленевский, 1978). Особенно убедительно это подчеркивается результатами по потере  $Ar$  в восстановительной атмосфере ( $P_{H_2} = 1$  атм). Водородограмма не изменилась, но произошла частичная дегидроксикация, сопровождаемая потерей  $Ar$  из первого положения. Таким образом, потеря аргона не связана со степенью окисления, но намечается после частичной дегидроксикации и, по-видимому, ею инициируется (рис. 4). Выделение аргона начинается после дегидроксикации, но является процессом

независимым, что подтверждается существованием различных температурных областей выделения для всех летучих компонентов:  $Ar$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  (рис. 4). Самостоятельные области выделения  $H_2O$ ,  $Cl$ ,  $F$  отмечены также в литературе (Rimsaite, 1973).

Кинетика выделения аргона и воды из биотитов описываются спектром значений энергии активации, но неизвестно: эти положения  $Ar$  и воды - исключительно продукт отжига или существуют до нагревания и определяются особенностями кристаллохимии минералов, их структурой и ее дефектами.

Роль структуры минерала по отношению к распределению в нем аргона непосредственно выяснить трудно, так как все методы анализа связаны с разрушением решетки. Однако кинетика выделения аргона аналогична кинетике дегидратации в том смысле, что для последней также характерны спектры энергии активации выделения структурной воды. В отличие от аргона положение структурной воды строго фиксировано и поддается изучению недеструкционными методами инфракрасной спектроскопии. Поэтому полезно сравнить некоторые результаты метода ИКС с данными по кинетике выделения воды. В структуре слоистых силикатов ионы  $OH^-$  кристалло-

графически эквивалентны и расположены в вершинах тригональной пирамиды, в основании которой находятся катионы октаэдрической позиции. Частота валентных колебаний  $\text{OH}^-$  чувствительна к виду катиона в ближайшем окружении. При заселенности октаэдров однотипными катионами (мусковит, флогопит, тальк) в инфракрасных спектрах существует преимущественно одна полоса валентных колебаний  $\text{OH}^-$ .

В результате изоморфного замещения катионов валентные колебания расщепляются на отдельные компоненты. Для биотитов были обнаружены спектры частот валентных колебаний и объяснены существованием неэквивалентных<sup>\*</sup> позиций  $\text{OH}$ -групп в зависимости от окружения ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ). Соотношение частот валентных колебаний и их интенсивности с определенным окружением находится в удовлетворительном согласии с химическим составом биотита, степенью изоморфного замещения и дефектами структуры (Ошерович, Никитина, 1975). В ряде работ с помощью методов ИКС, а также ЯГР и ПМР показано, что распределение катионов октаэдрического слоя играет существенную роль и в протекании процессов дегидроксиляции, приводя к последовательному разрушению гидроокислов в различном окружении (сначала  $\text{Al}$ , потом  $\text{Alg}$ ) (Иваницкий и др., 1975; Vedder, Wilkins, 1969). Таким образом, логично предположить, что именно неэквивалентные положения  $\text{OH}$ -групп в октаэдрическом слое исходной слюды, зафиксированные методом ИКС, проявляются в спектрах энергии активации выделения воды при нагревании минералов по методу МТА.

С этой точки зрения объяснимы различия в характере выделения воды из мусковита, флогопита и биотита (рис. 5). Мусковит и флогопит в отличие от биотита характеризуется преимущественно одной областью выделения  $\text{H}_2\text{O}$  в соответствии с однотипным окружением катионов. В случае флогопита область дегидратации сдвинута в сторону более высоких температур в связи с магниезальным окружением по сравнению с окружением из  $\text{Al}$  для мусковита. Соответственно биотит характеризуется спектром энергий активации выделения воды, в основу интерпретации которого могут быть положены неэквивалентные позиции  $\text{OH}$ -групп в октаэдрическом слое. В структуре слюд наряду с гидроксильной водой часто присутствует вода молекулярная, адсорбированная, слабосвязанная, выделяющаяся при изотермическом нагревании до  $350^\circ$ . На этом основании все пики выделения воды и водорода до  $500^\circ$  в биотите можно приписать этой воде. Температура максимума выделения  $\text{H}_2\text{O}$  из мусковита равна  $900^\circ$ , из флогопита  $1100^\circ$ . Следовательно, для биотита все области выделения  $\text{H}_2\text{O}$  до  $900^\circ$  можно связать с процессами разрушения  $\text{OH}$ -групп, в ближайшем окружении которых находятся железо и алюминий. Все области выделения за  $900$  и  $1000^\circ$  характеризуют разрушенные  $\text{OH}$ -группы, координированные магнием. Естественные затруднения возникают при идентификации  $\text{OH}$ -групп, выделяющихся из смешанного окружения. Сопоставление кинетики выделения  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  может помочь в определении температурной области выделения  $\text{OH}$ -групп, в координации которых участвуют ионы  $\text{Fe}^{+2}$ .



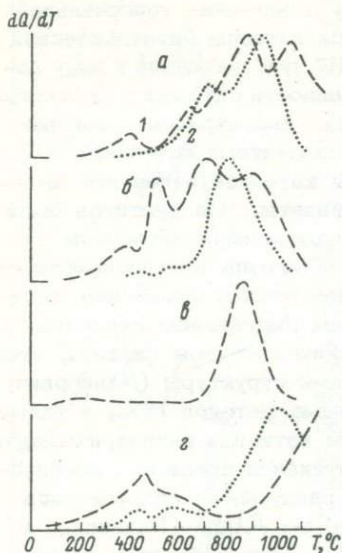


Рис. 5. Кинетика выделения воды и водорода из слюд при нагревании в вакууме методом динамического отжига.

1 -  $H_2O$ , 2 -  $H_2$ ; а - биотит 398, б - биотит Л-105, в - мусковит 47 а, г - магниальный биотит или флогопит.

Кратко резюмируя изложенное выше, следует еще раз подчеркнуть, что данные структурного анализа и МТА позволяют объяснить существование спектров энергии активации выделения воды из биотитов, исходя из особенностей их строения. Переходя к рассмотрению спектров энергии активации выделения радиогенного аргона, можно полагать, что они также объяснимы с позиций кри-

сталлохимии, если учитывать дефекты реальных кристаллов. Однако до сих пор существование спектров энергии активации выделения аргона из минералов мы связывали исключительно с отжигом дефектов, а роль структурного фактора оценить не представлялось возможным из-за общепринятого предположения о том, что аргон, образовавшийся из калия, подобно последнему находится в одном энергетическом и кристаллографическом положении слюды, на плоскости спайности. Иначе подойти к этой проблеме позволяют данные метода  $^{40}Ar-^{39}Ar$ . Энергия возбуждения ядра  $^{40}Ar$ , образовавшегося из  $^{40}K$ , составляет 25-28 эВ, и ее может быть достаточно для смещения атома из своего регулярного положения, но тем не менее вопрос о смещении еще дискуссионен. При энергии ядра отдачи  $^{39}Ar$  по реакции  $^{39}K \rightarrow ^{39}Ar$ , равной 300 кэВ, атомы  $^{39}Ar$  сместятся из своего исходного положения на расстояние  $10^{-4}$  см и распределятся в решетке в соответствии с ее структурными особенностями и дефектностью.

В структуре слюды есть две основные кристаллографические позиции: октаэдрический слой и плоскость спайности. Распределение аргона между этими двумя положениями будет определяться соотношением их объемов (66% - октаэдрический слой, 34% - плоскость спайности), а кинетика его выделения будет отражать различия в энергиях активации выделения аргона из этих положений. Однако кинетика выделения  $^{39}Ar$  в биотите всегда аналогична кинетике выделения  $^{40}Ar$  (рис. 6). Это позволяет предположить, что атомы  $^{40}Ar$  подобно  $^{39}Ar$  распределены в решетке между двумя основными положениями в отличие от ионов калия. Энергетические состояния проявляются при нагревании и структурных изменениях слюды, но их существование предопределено струк-

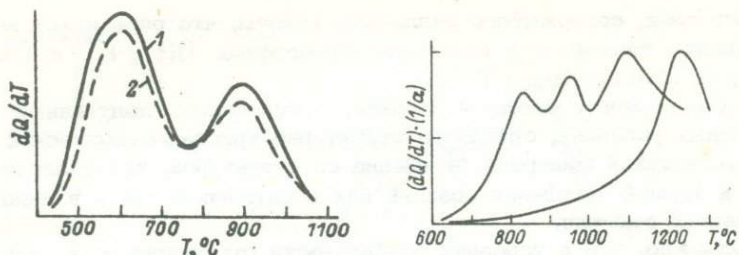


Рис. 6. Кинетика выделения  $^{40}\text{Ar}$  (1) и  $^{39}\text{Ar}$  (2) из биотита 4111.

Рис. 7. Кинетика выделения аргона из двух флогопитов, различных по химическому составу.

турой и кристаллохимией минерала. Кинетика выделения аргона из биотитов будет определяться соотношением скоростей миграции из этих двух основных положений, внутри которых возможно существование отдельных энергетических субпозиций в зависимости от координации катионов и упорядоченности в их расположении, дефектов решетки и их взаимодействия, создающих сложную структуру аргонограмм.

Таким образом, характер выделения аргона целиком определяется структурой минерала, в котором аргон распределен случайным образом, а также свойствами неидеального твердого раствора природных алюмосиликатов, что обуславливает существование неомогенных по силам атомных связей участков решетки, разрушение которых в вакууме протекает последовательно. Такой подход позволяет понять различия в кинетике выделения аргона в зависимости от условий нагревания.

При нагревании вне условий стабильности решетки (вакуум) происходит последовательное разрушение октаэдрического слоя в случае биотита — минерала сложной кристаллохимии с неоднородным катионным окружением  $\text{OH}^-$  групп. Это ступенчатое нарушение структуры октаэдрического слоя приводит к появлению спектров энергий активации выделения аргона.

Мусковит и флогопит, однородные по составу октаэдрического слоя (алюминиевый для  $\text{Mu}$  и магниевый для  $\text{Phl}$ ), часто характеризуются одной энергией активации выделения аргона. Однако и в этих минералах присутствуют изоморфные примеси как в катионной, так и в анионной частях структуры и их упорядочение может привести к усложнению характера аргонограммы.

Широко известно, что замена  $\text{OH}^-$  групп анионами  $\text{F}^-$  значительно стабилизирует решетку (Dibble, Duckson, 1978). Естественно, что случаи упорядоченного распределения  $\text{F}^-$  приведут к нарушению термической однородности отдельных участков октаэдри-

ческого слоя, содержащего различные анионы, что определяет неодинаковую температуру выделения изоморфных  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  из слюд (Rimsaite, 1973).

Таким образом, сложный характер аргонограмм, полученный в вакуумных условиях, связан со структурно-кристаллохимической характеристикой минерала, а именно со структурой, кристаллохимией и формой заселения позиций как в катионной, так и в анионной частях решетки.

Возможно, что в условиях стабильности структуры, т. е. для слюд в условиях гидротермального нагревания при повышенном давлении паров воды, поведение аргона будет описываться процессами объемной диффузии с единой энергией активации. Примером могли бы послужить опыты Джилетти с флогопитом при его нагревании в гидротермальных условиях (Giletti, 1974). Сторонники „классической“ диффузии часто ссылаются на этот случай, где автор получил одну энергию активации выделения аргона в широком температурном интервале. Однако флогопит — минерал, неудачный для доказательства универсальности действия механизма „классической“ диффузии, при выделении газа в условиях стабильности структуры минерала. Флогопит однороден по составу октаэдрического слоя и при нагревании в вакууме характеризуется единой энергией активации. По-видимому, не случайно величины энергии активации, вычисленные для флогопита Джилетти и Герлингом (Герлинг, Морозова, 1957) в различных условиях нагревания, оказались совпадающими. Однако встречаются и флогопиты, обладающие спектром энергий активации из-за изоморфного замещения  $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Fe}$  и  $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{F}^-$  (рис. 7).

Решающим опытом для доказательства отсутствия влияния анизотропии атомных сил природных алюмосиликатов на характер массопереноса в них при условиях стабильности решетки может быть нагревание биотита — минерала сложной кристаллохимии и, следовательно, сложного по колебательным спектрам.

О возможности использования кинетических параметров, полученных при отжиге в вакууме для объяснения потерь аргона в природных условиях. Сложный характер кинетических кривых выделения летучих при нагревании слюд в условиях нестабильности структуры (вакуум) проявляется в процессе изменения структуры за счет дегидроксиляции, но обусловлен целиком свойствами неидеального твердого раствора, приводящими к гетерогенному разрушению природных алюмосиликатов, и дает возможность экстраполировать данные высокой температуры к низкой в условиях эксперимента.

Если потери аргона в природе происходили в условиях нестабильности решетки, т. е. в условиях потери воды и других летучих, то характер потерь аналогичен нагреванию в вакуумных условиях, и интерпретация данных на основе экспериментальных параметров диффузии правомочна. Таким образом, необходимо знание флюидного режима в процессе природных потерь.

В процессе прогрессивного метаморфизма слюда подвергается дегидроксиляции водный силикат  $\rightleftharpoons$  безводный +  $\text{H}_2\text{O}$  : 1) если

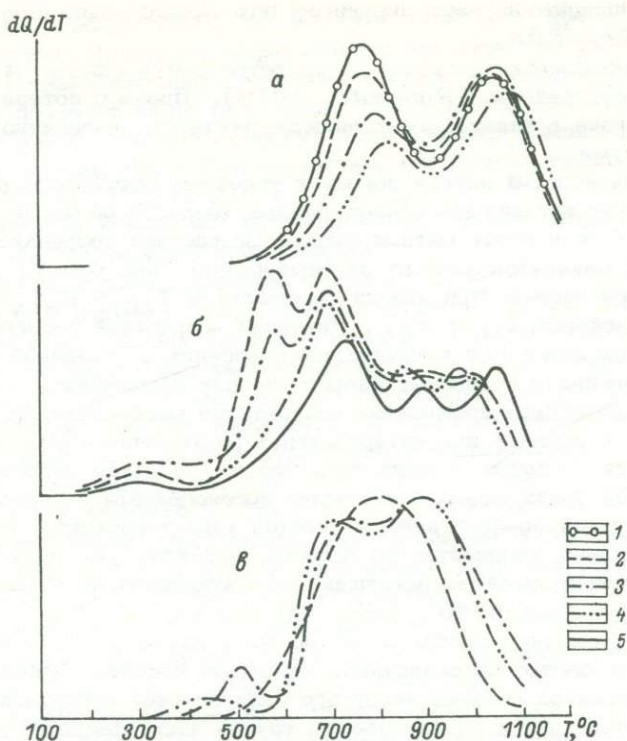


Рис. 8. Кинетика выделения аргона, воды, водорода из биотитов зоны контактового метаморфизма.

а - Ar, б -  $H_2O$ , в -  $H_2$ . 1-5 - биотиты, отобранные по мере приближения к контакту.

вода удаляется от места реакции, то равновесие сдвинуто вправо (соответствует нагреванию в вакуумных условиях); 2) в условиях закрытой системы вода остается на месте (соответствует гидротермальным опытам).

Сравнительное изучение водограмм, водородограмм и аргонограмм способствует выяснению режима летучих в ходе метаморфического эпизода. Так, например, в зоне контакта интрузии „Озерная Варака“ с гнейсами беломорской серии получены следующие результаты (рис. 8): 1) характер аргонограмм биотитов по мере увеличения потерь радиогенного аргона указывает на уменьшение его количества в первом энергетическом положении; 2) характер выделения воды свидетельствует о частичной дегидроксиляции биотитов; 3) метод  $^{40}Ar-^{39}Ar$  в его спектральной разновидности дает „плато“ для всех биотитов, т. е. не несет информации о потере.

Таким образом, условия потери были близки к вакуумным, в смысле нестабильности структуры биотита, но биотиты по мере на-

гревания упорядочили свою структуру, что нивелировало результаты метода  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

В метаморфических породах часто встречаются слюды, частично дегидроксिलированные (Rimsaite, 1973). Процесс потери радиогенного аргона в таких слюдах должен протекать аналогично потерям в вакууме.

Близость условий потери аргона к условиям вакуумного нагревания следует из многочисленных данных возраста по парам минералов  $\text{Bt} - \text{Mn}$  в зонах метаморфизма. Возрастная последовательность этих минералов зависит от температуры, при которой происходит потеря аргона. При низкой температуре  $t_{\text{Mn}} < t_{\text{Bt}}$ , а при высокой, наоборот,  $t_{\text{Mn}} > t_{\text{Bt}}$ . Инверсия возрастной последовательности в зависимости от температуры объясняется различной населенностью аргона в отдельных энергетических положениях.

Непосредственное применение результатов масс-спектрального термического анализа при интерпретации расходящихся значений возраста затрудняется сегодня тем, что мы не знаем строго количественной связи между характером аргонограммы и определяющей его структурно-кристаллохимической характеристикой минерала. Эту взаимосвязь количественно выявить непросто, учитывая различную чувствительность, разрешающую способность и условия анализа между методами ИКС, ЯМР, ПМР и МТА.

Лучшим решением проблемы могло быть изучение синтезированных твердых растворов с заданной вариацией свойств. Однако введение радиогенной добавки инертного газа за счет нейтронного облучения приведет к возникновению трудно идентифицируемых дефектов структуры. Экспериментальные данные по миграции аргона указывают на то, что аргон начинает выделяться из слюд при нагревании их в вакууме начиная с относительно высокой температуры  $700^\circ\text{C}$ . Учитывая это, по-видимому, можно без потери радиогенного аргона изменять заданным образом свойства твердого раствора за счет изменения состава путем ионного обмена при более низкой температуре или при постоянном химическом составе путем изменения формы заселения позиций, соответственно следя за изменением характера выделения летучих.

Развитый кристаллохимический подход к объяснению характера выделения аргона из слюд можно распространить и на другие типы силикатных решеток (каркасные, лепочечные, ленточные), учитывая их специфику строения и трансформаций при нагревании.

Свойства всех твердых веществ, очевидно, находятся в зависимости от закономерностей их периодического строения, также от реальных дефектов в строении, т.е. от структуры и „антиструктуры“. В физике твердого тела принято считать, что кинетика массопереноса целиком определяется „антиструктурным“ фактором. Однако в сложных по кристаллохимии природных алюмосиликатах, неизотропных по строению и силам атомных связей, кинетика миграции будет во многом определяться не только дефектами в общепринятом смысле, но общим структурно-кристаллохимическим фактором, который определяет многообразные формы заселения позиций,

правильных систем точек, весьма чувствительных к изменению Р-Т условий. Выяснение меры влияния как дефектов решетки, так и структурно-кристаллохимического фактора на кинетику выделения летучих позволит найти объяснение тем особенностям кинетики выделений газов, которые не могут быть описаны уравнениями Фика, или тем изменениям в теплоемкостях, которые не укладываются в теорию Дебая (Wernerkieffer, 1979).

Резюмируя кратко все вышеизложенное, можно сделать некоторые общие предварительные выводы.

1. Исследования характера выделения воды и аргона из слюд в сочетании с данными ИКС позволяют утверждать, что кинетика выделения аргона, так же как и воды, характеризуется спектром энергий активации, который проявляется в процессе термического разложения слюды в вакууме, но обусловлен распределением аргона по энергетически неравноценным участкам решетки алюмосиликата, из-за его сложной структуры, кристаллохимии и формы заселения однотипных позиций изоморфными атомами как в катионной, так и в анионной частях решетки. Это позволяет в условиях вакуумного отжига производить экстраполяцию высокотемпературных данных в область низких температур, учитывая различную населенность аргона в отдельных положениях.

2. Возможно, что в процессе потери Ar при нагревании в условиях стабильной структуры слюды, т. е. при повышенном давлении паров воды энергетические различия будут нивелированы за счет многоскачкового механизма перемещения аргона по более совершенному зерну. Однако убедительного доказательства действия объемной диффузии в случае слюд до сих пор нет. Опыты на флогопите (Giletti, 1974) не могут быть перенесены на другие флогопиты и слюды, учитывая возможное однородное строение октаэдрического слоя в некоторых из минералов, высокую температуру потери воды, возможность миграции в условиях стабильной структуры, получение единой энергии активации при нагревании в различных условиях (вакуум и повышение давления паров воды).

3. Кинетические параметры, полученные в лаборатории, можно использовать для оценки природных потерь, если условия потери одинаковы, т. е. возможности ограничиваются знаниями флюидного режима в ходе метаморфического эпизода. Характер водограмм, водородограмм и аргонограмм в свою очередь заключает в себе информацию об условиях метаморфизма.

4. Если выделение аргона будет происходить при тех температурах, при которых идет перераспределение изоморфных примесей между позициями, то метод  $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$  утратит информативность, а аргонография сохранит или утратит ее в зависимости от направления реакции

порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок  
 кристаллизация  $\rightleftharpoons$  аморфизация

5. Если в простом твердом теле (металл, соль, окисел) кинетические параметры зависят от дефектов структуры в общепринятом

смысле, то в случае сложных тел, которыми являются аломосилкаты, кинетика мессопереноса может определяться не только „антиструктурой“, но и самой структурой минерала, формой распределения атомов по различным позициям.

Выяснение меры относительного влияния структурного кристаллохимического фактора и дефектов структуры на закономерности мессопереноса в минералах – один из труднейших вопросов, объединяющих современную минералогию и физику твердого тела.

## Л и т е р а т у р а

Ашкинадзе Г.Ш., Морозова И.М., Гороховский Б.М. Исследование возможности датирования биотитов по отношению  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  при потере или избытке  $^{40}\text{Ar}$  – В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л., 1977, с. 77–92.

Герлинг Э.К. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. М. –Л., 1961. 130 с.

Иваницкий В.П., Калинин А.М., Матяш И.В., Хомяк Т.П. Изучение процессов окисления и дегидроксиляции биотитов методами ЯГР и ПМР. – Геохимия, 1975, № 12, с. 1864–1872.

Левский Л.К., Морозова И.М., Рублёв А.Г. Феноменологическая теория метода возрастных спектров. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 8, с. 17–23.

Меленевский В.Н., Морозова И.М., Юргина Е.К. О миграции радиогенного аргона и процессах дегидроксиляции биотитов. – Геохимия, 1978, № 11, с. 1622–1631.

Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., 1971. 120 с.

Морозова И.М., Рублёв А.Г., Левский Л.К. К теории метода возрастных спектров (эффекты нейтронного облучения). – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 12, с. 78–84.

Сшеревич Э.З., Никитина Л.П. Использование валентных колебаний  $\text{OH}^-$  для определения содержания октаэдрических элементов в слюдах. – Геохимия, 1975, № 5, с. 724–732.

Хуцаидзе А.Л. К вопросу экспериментального изучения диффузии радиогенного аргона в полевых шпатах и слюдах. – Геохимия, 1962, № 11, с. 939–945.

Alaerts L., Anders E. On the kinetics of volatile loss from chondrites. – Geochim. et Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, N 5, p. 547–553.

Dalrymple G.B., Lanphere M.A.  $^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$  age spectra of some undisturbed terrestrial samples. – Geochim. et Cosmochim. Acta, 1979, v. 38, N 5, p. 715–738.

Dibble W.E., Dickson F.W. The inference of fluorine on the thermodynamic stability of sheet silicates. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1978, v. 59, N 2, p. 1218–1220.

F e c h t i g H., K a l b i t z e r S. The diffusion of argon in potassium-bearing solids. - In: Potassium-Argon Dating. Berlin-Heidelberg-N.Y., 1966, p. 69-107.

G i l e t t i B.J. Studies in diffusion. - In: Geochemical transport and kinetics. Carnegie Institution of Washington, 1974, p. 107-115.

H a n s o n G.N., G a s t P.W. Kinetic studies in contact metamorphic zones. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, N 7, p. 1119-1153.

H a r t S.R. The petrology and isotopic mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. - J. Geology, 1964, v. 72, N 5, p. 493-525.

H u s a i n C.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  chronology and cosmic ray exposure ages of the Appolo 15 samples. - J. Geophys. Res., 1974, v. 79, N17, p. 3181-3196.

L a n p h e r e M.C., D a l r y m p l e G.B. A test of the  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  age spectrum technique on some terrestrial materials. - Earth and Planetary Sci. Lett., 1971, v. 12, N 4, p. 359-372.

M e r r i h u e C., T u r n e r G. Potassium argon dating by activation with fast neutrons. - J. Geophys. Res., 1966, v. 71, N 11, p. 2852-2857.

M u s s e t A.E. Diffusion measurements and the potassium-argon method of dating. - J. Geophys. Res., 1969, v. 18, N 3, p. 257-303.

P o d o s e k F.A., H u n e k e J.C. Argon 40-argon 39 chronology of four calcium-rich achondrites. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1973, v. 37, N 3, p. 351-367.

R i m s a i t e J. Tg, DTA, JR and isotopic analysis and properties of phlogopite, biotite, muscovite and lepidolite in temperature range of metamorphic reactions. - Thezmal analysis, 1973, v. 3, p. 683-702.

T u r n e r H. The distribution of potassium and argon in chondrites. - In: Origin and distribution of the elements. (Ed. L.H. Ahrens). N.Y., 1968, p. 387-389.

T u r n e r G. Thermal histories of meteorites by the  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  method. - In: Meteorite Res. (Ed. P. M. Millman), 1969, p. 407-417.

T u r n e r G., H u n e k e J.C., P o d o s e k F.A., W a s s e r b u r g G.J.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  systematics and separated minerals from Appollo 14. - Proc. Third. bun. Sci. Conf., 1972, v. 2, p. 1589-1612.

V e d d e r W., W i l k i n s B.W.T. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. - Amer. Miner., 1969, v. 54, N3/4, p. 482-509.

W e r n e r k i e f f e r S. Thermodynamics and lattice vibration of minerals. - Reviews of geophysics and Space physics, 1979, v. 17, N 11, p. 1-59.



Хе- $Rn$  МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА УРАНОВЫХ  
МИНЕРАЛОВ

Радон — наиболее долгоживущий изотоп самого тяжелого из инертных газов. Как член естественного радиоактивного семейства  $^{238}U$  он образуется из  $^{226}Ra$  ( $T_{1/2} = 1600$  лет) и распадается ( $T_{1/2} = 3.8$  дня) с образованием  $^{218}Po$ .

Радиоактивное равновесие между  $^{226}Ra$  и  $^{222}Rn$  устанавливается довольно быстро ( $\sim 30$  дней). При условии радиоактивного равновесия между всеми членами радиоактивного семейства  $^{238}U$  концентрация  $^{222}Rn$  в минерале связана с концентрацией  $^{238}U$  прямо пропорциональной зависимостью:

$$^{222}Rn = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{222}} ^{238}U, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — постоянная распада.

Концентрация  $^{222}Rn$  в образце чаще всего определяется с помощью счетной техники, регистрирующей его активность (Сердюкова, Капитанов, 1969). Это наиболее чувствительный метод, неходящий, однако, непосредственного применения в геохронологии.

Более плодотворной в этом смысле оказалась идея определения концентрации радона с помощью масс-спектрометра (Богданов и др., 1979). В этом случае, если вместе с радоном одновременно измерять и какой-либо другой инертный газ, образующийся при распаде  $^{238}U$  —  $^4He$ ,  $^40Ar$  или  $^4He$  — появляется возможность получения значения возраста минерала по одному из соотношений  $^4He/^{222}Rn$ ,

$$i_{Kr}/^{222}Rn, i_{Xe}/^{222}Rn : ^4He = g ^{238}U (e^{\lambda_{238}t} - 1), i_{Kr} = \\ = \frac{\lambda_s i_{y_s}^{Kr}}{\lambda_{238}} ^{238}U (e^{\lambda_{238}t} - 1), i_{Xe} = \frac{\lambda_s i_{y_s}^{Xe}}{\lambda_{238}} ^{238}U (e^{\lambda_{238}t} - 1),$$

а учитывая выражение (1):

$$t = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left( \frac{^4He}{^{222}Rn} \frac{\lambda_{238}}{8\lambda_{222}} + 1 \right) \quad (2)$$

$$t = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left( \frac{t_{Kr}}{222Rn} \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{y_s}^{i_{Kr}} \lambda_{222}} + 1 \right),$$

$$t = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left( \frac{i_{Xe}}{222Rn} \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{y_s}^{i_{Xe}} \lambda_{222}} + 1 \right), \quad (3)$$

где  $i_{y_s}$  - выход  $i$ -го изотопа Kr или Xe, образующихся при спонтанном делении  $^{238}\text{U}$ ;  $\lambda_{y_s}$  - константа спонтанного деления  $^{238}\text{U}$ . Таким образом, возраст минерала оказывается функцией отношения концентраций двух инертных газов, образующихся в нем. Отношение  $^4\text{He}/^{222}\text{Rn}$  в меньшей степени пригодно для определения возраста, так как выражение (2) не учитывает  $^4\text{He}$ , образующийся из  $^{232}\text{Th}$ .

С практической точки зрения наиболее интересно Xe/Rn отношение в силу относительно высокой сохранности Xe в минералах. Рассчитанная теоретически зависимость  $^{136}\text{Xe}/^{222}\text{Rn}$  - отношения от возраста минерала при условии радиоактивного равновесия представлена на рис. 1.

Нижний предел возраста, который может быть получен по отношению Xe/Rn, определяется временем установления радиоактивного равновесия между членами семейства  $^{238}\text{U}$  и составляет  $\sim 10^6$  лет. Верхний предел возраста не ограничен, по крайней мере для земных образцов, так как при возрасте  $4 \cdot 10^9$  лет отношение  $^{136}\text{Xe}/^{222}\text{Rn}$  составляет 14000 (рис. 1), что вполне может быть измерено на масс-спектрометре.

Навеска минерала, необходимая для масс-спектрометрического определения Xe-Rn-отношения зависит от содержания U в образце. На сегодняшний день чувствительность масс-спектрометров позволяет достаточно надежно регистрировать  $\sim 10-13 \text{ см}^3 \text{ Xe}$  (Шуколюков и др., 1979а). Такая же величина, очевидно, может быть принята и для Rn, что соответствует в условиях радиоактивного равновесия 0,5 мг  $^{238}\text{U}$ . На рис. 2 представлена графическая зависимость навески минерала, обеспечивающей  $10^{-13} \text{ см}^3 \text{ Rn}$ , от содержания U.

Однако измеренное на масс-спектрометре Xe/Rn-отношение не является истинным, поскольку чувствительность масс-спектрометра по отношению к Xe и Rn в общем случае неодинакова. Поэтому различные измерения должны быть сопоставлены между собой через эталон. В качестве такого эталона удобно использовать минерал (монитор) с известным U-Xe возрастом ( $t_{\text{мон}}$ ). В этом случае выражение для возраста изучаемого образца приобретает следующий вид:

$$t = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left[ \frac{(i_{Xe}/^{222}\text{Rn})_{\text{обп}}}{(i_{Xe}/^{222}\text{Rn})_{\text{мон}}} \left( e^{\lambda_{238} t_{\text{мон}}} - 1 \right) + 1 \right]. \quad (4)$$

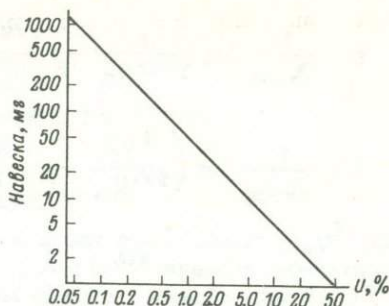
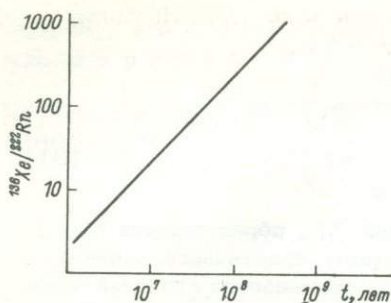


Рис. 1. Теоретическая зависимость отношения  $^{136}\text{Xe}/^{222}\text{Rn}$  от возраста.

Рис. 2. Зависимость между величиной навески и содержанием урана в ней, при котором равновесная концентрация радона в образце составляет  $10^{-13}$  см<sup>3</sup>.

Для правильного определения возраста по формуле (4) кроме условия замкнутости минерала относительно Хе и U, как и в обычном U - Хе методе, еще требуется существование радиоактивного равновесия между членами семейства от U до Rn. В настоящей статье не обсуждается вопрос о нарушении Хе/U - отношения в минералах, поскольку ему уделено большое внимание в других работах (Шуколюков, 1970; Шуколюков и др., 1977).

Одной из существенных причин нарушения радиоактивного равновесия в урановых минералах является их эманулирующая способность. Последняя определяется коэффициентом эманации, который представляет собой отношение между количеством радона, выделяющегося из твердого тела, и его количеством, образующимся за то же время в твердом теле при условии равновесия между твердым телом и газовой фазой (Старик, 1969).

Эманулирующую способность природных объектов - минералов, пород, руд - изучали многие исследователи. Достаточно полный обзор этих работ приведен в книге В.Л. Шашкина и М.И. Пруткиной (1979). Здесь нам важно отметить основные факты. Многими исследователями было показано, что наибольшей эманулирующей способностью обладают вторичные урановые минералы, такие как карнотит, отенит, торбернит и др. Коэффициент эманации у них достигает 70% (Giletti, Kulp, 1955; Старик, Мелихова, 1957; Шашкин, Пруткина, 1970).

Ураниниты отличаются в основном меньшими коэффициентами эманации - от долей процента до 10-20% (Сердюкова, Капитанов, 1969; Старик, 1961). В недавней работе Остина и Драуланда (Austin, Drouland, 1978) исследовано 950 урановых руд из основных урановых провинций Америки. Ими установлено, что коэф-

коэффициент эманации меняется от долей процента до 90%. Наиболее часто встречаемая величина  $\sim 20\%$ . Неизменные свежие ураниниты имеют, как правило, низкие коэффициенты эманации  $\leq 0.1\%$  (Старик, 1961). Низкая эманацирующая способность обнаружена у монацитов (Косов, Чердынцев, 1955), цирконов и сфенов (Baretto, 1975), танталониобатов (Косов, Чердынцев, 1955).

Многими исследователями было установлено, что предварительный прогрев минерала приводит к уменьшению его эманацирующей способности (Косов, Чердынцев, 1955; Baretto, 1975; Шашкин, Пруткина, 1970). Наиболее резко это выражено у цирконов, для которых прогрев до  $600-800^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению коэффициента эманации в 10-20 раз, что объясняется (Baretto, 1975) отжигом нарушений кристаллической структуры метамиктных цирконов.

В.Л. Шашкин и М.И. Пруткина (1970, 1979) считают, что наиболее существенное изменение эманацирующей способности связано с удалением при прокаливании образца воды, находящейся в микрокапиллярах. По их гипотезе, которая хорошо согласуется с полученными до настоящего времени экспериментальными фактами, эманацирующая способность образца определяется двумя процессами: 1) явлением радиоактивной отдачи, в результате которого часть атомов  $Rn$  оказывается в нарушениях, порах, микрокапиллярах, пронизывающих структуру минерала, и 2) диффузией по капиллярам и порам, осложненной частичной адсорбцией  $Rn$  на их стенках. В сухих, лишенных воды микрокапиллярах прогретых образцов пробег ядер отдачи  $Rn$  значительно превосходит возможный диаметр капилляра, и поэтому большая часть атомов  $Rn$  вновь внедряется в кристаллическую структуру минерала. Если же капилляр заполнен водой, то пробег ядра отдачи  $Rn$  в нем становится сравним по величине с его диаметром и, следовательно, большая часть радона задерживается в этих капиллярах и в дальнейшем покидает образец, не успев распасться.

С точки зрения определения возраста по отношению  $He/Rn$  здесь важно то, что предварительным прогревом можно уменьшить эманацирующую способность минерала, чтобы равновесная концентрация  $Rn$  в нем достаточно точно соответствовала концентрации  $U$ . При этом для большинства минералов потери  $He$  происходят практически не будут.

Кроме потери самого  $Rn$  радиоактивное равновесие может быть нарушено и вследствие ухода какого-либо одного из членов радиоактивного семейства от  $U$  до  $Rn$ . В природных условиях этот процесс происходит (Комаров, Павшуков, 1979). Причина его — ядра отдачи, в результате чего тот или иной элемент оказывается в микрокапилляре, из которого может затем легко уйти в результате выщелачивания растворами (Старик, 1969). Но поскольку радиоактивное равновесие между всеми членами радиоактивного семейства устанавливается довольно быстро в геологическом масштабе времени ( $\sim 10^6$  лет), или, иными словами, потери членов семейства быстро восполняются, этот процесс не будет сильно сказываться

Результаты измерения Xe и Rn в урановых минералах

Минерал	U, %	Навеска, мг	U в навеске, мг	$^{136}\text{Xe}/^{222}\text{Rn}$	$t_{\text{Xe-Rn}}$	$t_{\text{Xe-U}}$
					10 <sup>6</sup> лет	
Самарскит	5,5	30	1,7	1140±100	290	290
Уранинит	80,5	10,9	8,7	1460±30	370	340
Настуран	45	100	45	55±2	14	20
Карнотит	29,3	100	29	4,4±0,1	1,1	2

на равновесную концентрацию Rn, если в четвертичное время минерал не подвергался воздействию выщелачивающих растворов.

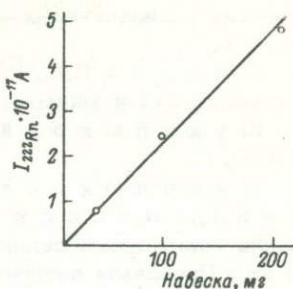
Экспериментальные результаты. Было выполнено экспериментальное определение  $^{136}\text{Xe}/^{222}\text{Rn}$ -отношения в четырех образцах урановых минералов: уранините, настурани, самарските и карнотите (см. таблицу). Ранее (Шуколюков, 1970) возраст этих минералов был определен Xe-U методом. Xe/Rn-отношения измеряли на масс-спектрометре МИ-1201 (Шуколюков и др., 1979 а) путем многократного сканирования в режиме линейной развертки магнитного поля, последовательно области масс Xe и Rn. Область масс Rn находилась с помощью цифрового датчика масс ПРМ, который предварительно калибровали в интервале от Xe до Hg. Измерения проводили только тогда, когда на массах, соседних с массой 222, отсутствовали „пики“ органических радикалов. Для контроля нами были измерены три отличающиеся по навеске пробы одного и того же минерала - карнотита. Интенсивность ионного тока на массе 222 оказалась прямо пропорциональна навеске (рис. 3).

Экспериментальные результаты для исследованных образцов представлены в таблице. Расчет возраста производили по формуле (4), используя в качестве монитора самарскит, который по литературным данным характеризуется низким значением коэффициента эманации (Giletti, Kulp, 1955). Приведенные в предпоследней графе таблицы, полученные таким образом значения близки к Xe-U возрасту этих минералов. Расхождение Xe-Rn возраста с Xe-U объясняется, по-видимому, эманационной способностью исследованных минералов.

Измеренные в настоящей работе концентрации Rn не являются предельными. Полученные данные показывают, что в дальнейшем можно будет определять Xe-Rn отношение в цирконах и монацитах - минералах, наиболее интересных в геохронологических исследованиях.

Одним из перспективных направлений развития Xe-Rn метода нам представляется исследование возможности получения возрастного Xe-Rn спектра, аналогичного Xe-Xe в нейтроно-индукционном  $\text{Xe}_s\text{-Xe}_n$  методе (Шуколюков и др., 1979 б). Данные по миграции Xe и Kr в цирконах и монацитах (Матуков и др., 1980)

Рис. 3. Зависимость интенсивного ионного тока  $Rn$  от навески для карнотита.



косвенно указывают на такую возможность. Оказывается, что при ступенчатом нагревании этих минералов с сохранностью Хе и Кг, близкой к 100%, фракционирование между Кг и Хе не происходит, несмотря на различие в их атомных радиусах. Аналогичная картина, по всей вероятности, должна наблюдаться для пары Хе- $Rn$ , и тогда фракционирование между Хе и  $Rn$  при ступенчатом нагревании минерала будет отражать результат природного воздействия.

В заключение еще раз отметим основное достоинство предлагаемого метода: для получения значения возраста минерала нет необходимости определять какие-либо абсолютные концентрации элементов — достаточно измерить только отношение концентраций Хе и  $Rn$ .

#### Л и т е р а т у р а

Богданов Р.В., Шуколоков Ю.А., Матухов Д.И., Капустя Я.С., Верховский А.Б. Масс-спектрометрическое определение радона для целей геохронологии. — В кн.: Тезисы докладов XXI сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. Уфа, 1979.

Комаров А.Н., Павшук В.В. Аномальные радиоактивные ореолы — свидетели миграции продуктов распада урана в горных породах. — Там же.

Косов Н.Д., Чердынцев В.В. Эманирование минералов и определение абсолютного геологического возраста. — В кн.: Бюллетень комиссии по определению абсолютного возраста геологических форм. Вып. 1. М., 1955.

Матухов Д.И., Шуколоков Ю.А., Верховский А.Б. Миграция Хе и Кг в цирконах и монацитах. — В кн.: Тезисы докладов VIII Всесоюзного симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1980.

Сердюкова А.С., Капитанов Ю.Т. Изотопы радона и короткоживущие продукты их распада в природе. М., 1969.

Старик И.Е. Ядерная геохронология. М., 1961.

Старик И.Е. Основы радиохимии. Л., 1969.

Старик И.Е., Мелихова О.С. Эманлирующая способность минералов. — Труды Радиового института, т. 5, вып. 2, 1957, с. 184.

Шашкин В.Л., Пруткина М.И. О механизме эман-

рования радиоактивных минералов. - Атомная энергия, 1970, т. 29, вып. 1.

Ш а ш к и н В.Л., П р у т к и н а М.И. Эманирование радиоактивных руд и минералов. М., 1979.

Ш у к о л ю к о в Ю.А. Деление ядер урана в природе. М., 1970.

Ш у к о л ю к о в Ю.А., А ш к и н а д з е Г.Ш., К и р с т е н Т., И е с с б е р г е р Э. Новые возможности использования спонтанного деления в геохронологии ( $^{86}\text{Xe}$ - $^{87}\text{Xe}$  метод). - В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л., 1977.

Ш у к о л ю к о в Ю.А., К а п у с т а Я.С., В е р х о в с к и й А.Б. Методика масс-спектрометрического изотопного анализа ксенона, образующегося при делении ядер. - Атомная энергия, 1979а, т. 47, вып. 6.

Ш у к о л ю к о в Ю.А., К а п у с т а Я.С., В е р х о в с к и й А.Б., В а а с ь ё к и М. Определение возраста цирконов нейтронно-индукционным ксеноновым методом. - Геохимия, 1979б, №4.

Austin S.R., Drouland R.F. Radon emanation from domestic uranium ores determined by modifications of the closed-can gamma-only assay method. - United states department of the interior. Bureau of mines. Report of investigations 8264, 1978.

Baretto P.M.C. Radon-222 emanation characteristics of rocks and minerals. - In: Radon in uranium mining. Vienna, 1975.

Giletti B.J., Kulp J.L. Radon leakage from radioactive minerals. - Amer. Miner., 1955, v. 40, p. 481.

### ТРЕХМЕРНЫЙ ПОДХОД К ИНТЕРПРЕТАЦИИ УРАН-СВИНЦОВЫХ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ

Большинство из существующих к настоящему времени геохимических моделей временной эволюции геохронометрических систем, в рамках которых возможна возрастная интерпретация получаемых изотопных данных, основано на предположении об их замкнутости по отношению к материнским и дочерним изотопам. В основе подобной интерпретации лежит так называемая изохронная модель, предполагающая для набора образцов минералов или пород выполнение следующих условий: 1) одновозрастность анализируемых систем; 2) постоянство изотопного состава дочернего элемента, захваченного породой (минералом) в момент ее формирования; 3) закрытость систем материнский-дочерний элемент со времени, определяемого как "возраст" объекта, до момента лабораторного исследования.

Если геохимическая история группы когенетичных образцов с варьирующими уран- и торий-свинцовыми отношениями подчиняется такой модели, то изотопные отношения в системах координат  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  должны аппроксимироваться прямыми линиями, называемыми изохронами. По углам наклона таких изохрон можно вычислить возраст исследуемых объектов без внесения поправки на первичный свинец, вошедший в породы (минералы) в момент их кристаллизации.

Результаты вычислений возраста по изохронам, построенным в различных системах координат, должны совпадать между собой. Нарушение одного или нескольких положений изохронной модели приводит к отсутствию линейных зависимостей. Таким образом, изохронный подход позволяет не только решить проблему первичного свинца, но и дает критерий соответствия данного набора образцов геохимической модели, положенный в основу интерпретации получаемых результатов, — критерий прямолинейности. О степени такой "прямолинейности" можно судить, применяя для расчетов параметров изохрон полиномиальный метод наименьших квадратов, который для свинец-свинцовой диаграммы должен включать в себя учет корреляции ошибок переменных по обеим координатным осям (York, 1969). Если разброс точек на соответствующих графиках вызван лишь экспериментальными погрешностями, то средний квадрат взвешенных отклонений (СКВО) должен быть равен единице. Для оценки статистической значимости отличия получаемого зна-



чения СКВО от единицы применяются различные статистические критерии – Фишера или  $\chi^2$  (Шуколюков и др., 1974). Если отличие получаемого значения СКВО от единицы статистически незначимо, то линия регрессии считается изохроной, если это отличие значимо, – эрохроной, т.е. эрохроной называется линия регрессии, разброс точек относительно которой обусловлен как экспериментальными погрешностями, так и геохимической дисперсией, которая может быть связана с нарушением одного или нескольких положений изохронной модели (Горохов, 1977).

Для Rb-Sr геохронологии разработаны четыре статистические модели, позволяющие интерпретировать данные, которые включают геохимическую дисперсию (McIntyre e.a., 1966).

В U-Pb геохронологии также существует модель, позволяющая вычислить возраст геохимически открытых под влиянием одноактного воздействия систем – модель Везерилла (Wetherill, 1956). Однако использование этой модели связано с внесением поправки на обыкновенный свинец неизвестного изотопного состава, что ограничивает ее применимость к объектам, содержащим большие количества нерадиогенного свинца.

Следует отметить, что получение эрохронных зависимостей может быть связано с наложением геохимических процессов, сопровождающихся привнесом свинца неизвестного изотопного состава, который в различных количествах захватывается породами и искажает в них U/Pb и Pb/Pb отношения. Ни одна из существующих к настоящему времени моделей эволюции изотопного состава свинца не способна учесть влияние геохимических процессов, сопровождающихся привнесом этого элемента.

Настоящая работа посвящена рассмотрению подхода к интерпретации неизохронных зависимостей в U-Pb геохронологии, получение которых могло быть обусловлено как наложенными процессами с привнесом-выносом урана и выносом свинца, так и процессами с привнесом свинца неизвестного изотопного состава.

Рассмотрим модель временной эволюции U-Pb систем, образовавшихся в момент времени  $t_1$ , захвативших при формировании свинец одинакового изотопного состава и претерпевших воздействие наложенного процесса с привнесом-выносом урана или выносом свинца в момент времени  $t_2$ . При этом от  $t_1$  до  $t_2$  и от  $t_2$  до  $t_0$  (настоящее время) системы оставались закрытыми относительно свинца и урана. Предположим также, что в ходе наложенного процесса не происходило фракционирования изотопов, т.е. рассматриваемая модель эквивалентна модели Везерилла (Wetherill, 1956).

Тогда для  $i$ -го образца можно записать следующие уравнения эволюции изотопных отношений:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{it_1} + \mu_{2i} (\exp \lambda_8 t_1 - \exp \lambda_8 t_2) + \mu_{3i} (\exp \lambda_8 t_2 - 1), \quad (1)$$

где  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{i0}$  - измеренное отношение;  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{it_1}$  - отношение изотопов в захваченном нерадиоактивном свинце;  $\mu_{2i} = (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb})_i \exp \lambda_8 t$  от  $t_1$  до  $t_2$ ;  $\mu_{3i} = (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb})_i \times \exp \lambda_8 t$  от  $t_2$  до настоящего времени;  $\lambda_8$  - постоянная радиоактивного распада  $^{238}\text{U}$ ;  $\lambda_5$  - постоянная радиоактивного распада  $^{235}\text{U}$ .

Аналогичное уравнение можно записать для отношения  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ :

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{it_1} + \frac{\mu_{2i}}{137.88} (\exp \lambda_5 t_1 - \exp \lambda_5 t_2) + \frac{\mu_{3i}}{137.88} (\exp \lambda_5 t_2 - 1), \quad (2)$$

где коэффициент  $1/137.88$  соответствует изотопному отношению  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в современном уране.

Из (1) выразим  $\mu_{2i}$  и подставим в (2).

Получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} &= \frac{1}{137.88} \frac{\exp \lambda_5 t_1 - \exp \lambda_5 t_2}{\exp \lambda_8 t_1 - \exp \lambda_8 t_2} \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} + \\ &+ \mu_{3i} \left[ \frac{1}{137.88} (\exp \lambda_5 t_2 - 1) - \frac{\exp \lambda_5 t_1 - \exp \lambda_5 t_2}{\exp \lambda_8 t_1 - \exp \lambda_8 t_2} (\exp \lambda_8 t_2 - 1) \right] + \\ &+ \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} - \frac{1}{137.88} \frac{\exp \lambda_5 t_1 - \exp \lambda_5 t_2}{\exp \lambda_8 t_1 - \exp \lambda_8 t_2} \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1}. \quad (3) \end{aligned}$$

В терминах рассматриваемой модели некоторые величины в выражении (3) представляют собой константы, что позволяет преобразовать его к виду

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} = \alpha_1 \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} + \alpha_2 \mu_{3i} + \alpha_3. \quad (4)$$

Для переменных  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{i0}$ ,  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{i0}$ ,  $\mu_{3i}$  и постоянных  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  выражение (4) представляет собой уравнение плоскости в трехмерном пространстве. Систему координат образуют величины  $[(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}), \mu_{3i}, (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})]$ .

Таким образом, имея результаты определения изотопного состава свинца, содержания свинца и урана для  $n$  образцов, подчиняющихся модели Везерилла ( $n \geq 3$ ), можно вычислить, используя метод наименьших квадратов по трем параметрам, коэффициенты уравнения (4). Определив численные значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , можно

найти возраст образцов ( $t_1$ ) и время наложенного процесса ( $t_2$ ) без каких-либо априорных допущений относительно изотопного состава обыкновенного свинца, захваченного при образовании исследуемых пород. Следует отметить, что вычисления с помощью метода наименьших квадратов по трем параметрам достаточно громоздки, и для таких расчетов желательнее применение ЭВМ.

Используя теоремы аналитической геометрии в пространстве, легко показать, что предлагаемая модель включает в себя обычную изохронную модель и два специальных случая модели Гэйла и Массета (Gale, Mussett, 1973) как частные случаи, так как соответствующие им прямые линии „лежат“ в плоскости, описываемой уравнением (4).

Отметим, что при реализации  $m$ -стадийной эволюции изотопных отношений свинца уравнение (4) преобразуется в уравнение  $m$ -мерной гиперплоскости вида

$$\left(\frac{207\rho_b}{204\rho_b}\right)_{i0} = \alpha_1 \left(\frac{206\rho_b}{204\rho_b}\right)_{i0} + \alpha_2 \mu_3 i + \dots + \alpha_{m-1} \mu_{mi} + \alpha_m. \quad (5)$$

Однако решение этого уравнения относительно коэффициентов  $\alpha_i, \dots, \alpha_m$  принципиально невозможно для случая  $m > 3$  в связи с недостаточностью получаемых в эксперименте численных данных.

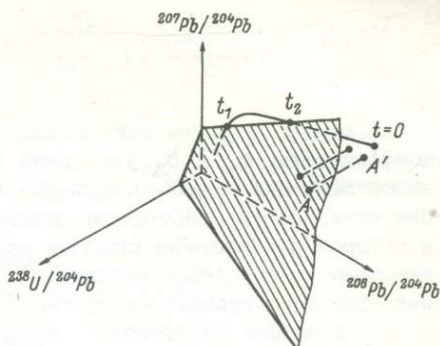
Рассмотрение положения плоскости (4) в пространстве (см. рисунок) показывает, что она пересекает плоскость, в которой расположена обычная  $\rho_b$ - $\rho_b$  изохрона по прямой линии, описываемой уравнением

$$\frac{207\rho_b}{204\rho_b} = \alpha_1 \frac{206\rho_b}{204\rho_b} + \alpha_3. \quad (6)$$

Выражение (6) представляет собой уравнение  $\rho_b$ - $\rho_b$  изохроны для гипотетического набора образцов в момент времени  $t_2$ , полностью потерявших уран, что эквивалентно условию  $\mu_3 = 0$ . Эта „изохрона“ пересекает  $\mu_1$ -кривую эволюции изотопных отношений свинца в точках, соответствующих возрастам  $t_1$  и  $t_2$ . В терминах предлагаемой модели построение обычной  $\rho_b$ - $\rho_b$  изохроны представляет собой проектирование точек с плоскости (4) на плоскость  $^{207}\rho_b/^{204}\rho_b - 0 - ^{206}\rho_b/^{204}\rho_b$  (точки А и А' на рисунке). Из анализа уравнения (3) видно, что точки будут лежать на прямой линии лишь в случае  $t_2 = 0$  (современный наложенный процесс), т. е. в случае перпендикулярности искомой плоскости и плоскости  $\rho_b$ - $\rho_b$  изохроны. В этом случае  $\alpha_2 = 0$ , во всех остальных случаях  $\alpha_2 < 0$ . Положение плоскости (4) в пространстве (см. рисунок) показывает, что проекции точек, а следовательно и построенная по ним обычная  $\rho_b$ - $\rho_b$  изохрона, в случае реализации рассмотренной модели могут занимать, вообще говоря, произвольное положение, ограниченное поверху линией пересечения плос-

Положение плоскости, описываемой уравнением (4), в пространстве (показана штриховкой).

A — точка, лежащая в плоскости (4); A' — проекция точки A на плоскость свинец-свинцовой изохроны.



кости (4) и плоскости Pb-Pb изохроны. Таким образом, значения возраста, вычисленные по такой „изохроне“,

и точки пересечения с кривой накопления изотопов свинца не должны иметь конкретного физического смысла и будут сильно зависеть от характера изменения параметров  $\mu_{3i}$  в ходе наложенного процесса, произошедшего во время  $t_2$ . Легко также показать, что плоскость (4) должна пересекать проведенную в трехмерном пространстве  $\mu_1$  — кривую эволюции изотопных отношений свинца, параметрически задаваемую уравнениями

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{\mu_1}{137.88} (\exp \lambda_5 t_p - \exp \lambda_5 t) + \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_p},$$

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \mu_1 (\exp \lambda_8 t_p - \exp \lambda_8 t) + \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_p}.$$

$\mu = \mu_1 \exp \lambda_8 t$ , где  $t_p$  — возраст Земли в двух точках, одна из которых соответствует времени  $t_1$ , а вторая — времени  $t_0$ .

Применение трехмерного подхода к U-Pb системе координат с использованием преобразований, аналогичных рассмотренным ранее, приводит к уравнению вида

$$\begin{aligned} \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{i0} &= \frac{\exp \lambda_8 t_1 - \exp \lambda_8 t_2}{\exp \lambda_5 t_1 - \exp \lambda_5 t_2} \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} \right)_{i0} + \\ &+ \frac{1}{\mu_{3i}} \left[ \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_1} - 137.88 \frac{\exp \lambda_8 t_1 - \exp \lambda_8 t_2}{\exp \lambda_5 t_1 - \exp \lambda_5 t_2} \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_1} \right] + \\ &+ \exp \lambda_8 t_2 - 1 - \frac{\exp \lambda_8 t_1 - \exp \lambda_8 t_2}{\exp \lambda_5 t_1 - \exp \lambda_5 t_2} (\exp \lambda_5 t_2 - 1). \quad (7) \end{aligned}$$

Выражение (7) также представляет собой уравнение плоскости в системе координат  $\left[ \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}, \frac{^{204}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}, \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} \right]$  вида

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} = b_1 \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} + b_2 \frac{^{204}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} + b_3. \quad (8)$$

Вычислив методом наименьших квадратов по трем параметрам коэффициенты  $b_1$  и  $b_3$  уравнения (8), можно найти  $t_1$  и  $t_2$ , не внося поправки на обыкновенный свинец. Геометрически эта операция эквивалентна построению плоскости, пересекающей плоскость, в которой расположена обычная конкордия (на этой плоскости в терминах трехмерного подхода  $^{204}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 0$ ), по прямой линии, соответствующей дискордии Везерилла. Условие  $^{204}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 0$  означает отсутствие в образцах обыкновенного свинца.

Предлагаемый метод для U-Pb системы координат аналогичен методам согласованных разностей (Соботович, Гращенко, 1962) и интерполирования (Левченков, Шуколюков, 1970), однако, на наш взгляд, он лишен недостатков этих методов, так как не требует ни внесения нормализации по какому-либо одному образцу (при расчете равноправно учитываются данные по всем экспериментальным точкам), ни графических построений.

Из приведенных выше выкладок следует, что расчеты можно проводить как для уран-свинцовой, так и для свинец-свинцовой систем координат. При этом должны получаться совпадающие результаты. Однако при расчетах по экспериментальным данным для свинца сильно радиогенного состава предпочтительнее использовать U-Pb систему, а для менее радиогенного - Pb-Pb систему координат.

Таким образом, рассмотренный выше подход показывает, что принципиально возможно точное решение уравнений, описывающих эволюцию изотопных отношений свинца, относительно возраста системы и времени наложенного процесса без предварительных допущений об изотопном составе первичного свинца. Однако, как уже отмечалось, все выражения, описывающие эту модель, справедливы лишь для случаев привноса-выноса урана и выноса свинца в ходе наложенного процесса. Вероятность того, что в ходе метаморфических преобразований в геохронометрическую систему может быть привнесен свинец, так же достаточно высока, однако такой случай в литературе обычно не обсуждается, так как не существует подхода, позволяющего проводить интерпретацию U-Pb изотопных данных, в случае привноса в систему свинца неизвестного изотопного состава.

Построим модель временной эволюции U-Pb систем, претерпевших влияние наложенного процесса, сопровождавшегося привносом свинца. Так как привнос свинца должен вызвать завышение уран-свинцовых возрастов, назовем привнесенный свинец избыточным. В предположении постоянства изотопных составов первичного и избыточного свинца для  $i$ -й подсистемы должны выполняться следующие равенства (индекс „рад“ - радиогенная, „изб“ - избыточная компоненты):

$$\begin{aligned}
 {}^{206}\text{Pb}_{i0} &= {}^{206}\text{Pb}_{it_1} + {}^{206}\text{Pb}_{i\text{РАД}} + {}^{206}\text{Pb}_{i\text{ИЗБ}}, \\
 {}^{207}\text{Pb}_{i0} &= {}^{207}\text{Pb}_{it_1} + {}^{207}\text{Pb}_{i\text{РАД}} + {}^{207}\text{Pb}_{i\text{ИЗБ}}.
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Разделив обе части уравнений (9) на  ${}^{204}\text{Pb}_{i0}$  (современное содержание  ${}^{204}\text{Pb}$ ), получим

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} &= \frac{{}^{206}\text{Pb}_{it_1}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}} + \frac{{}^{206}\text{Pb}_{i\text{РАД}}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}} + \frac{{}^{206}\text{Pb}_{i\text{ИЗБ}}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}}, \\
 \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} &= \frac{{}^{207}\text{Pb}_{it_1}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}} + \frac{{}^{207}\text{Pb}_{i\text{РАД}}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}} + \frac{{}^{207}\text{Pb}_{i\text{ИЗБ}}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}}.
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

В предположении отсутствия процессов привноса-выноса урана и выноса свинца можно принять  ${}^{206}\text{Pb}_{i\text{РАД}} = {}^{238}\text{U} (\exp \lambda_8 t_1 - 1)$  и  ${}^{207}\text{Pb}_{i\text{РАД}} = \frac{{}^{238}\text{U}}{137.88} (\exp \lambda_5 t_1 - 1)$  и  ${}^{204}\text{Pb}_{i0} = {}^{204}\text{Pb}_{it_1} + {}^{204}\text{Pb}_{i\text{ИЗБ}}$  (индекс  $t_1$  означает первичную компоненту  ${}^{204}\text{Pb}$ ). Учитывая эти соотношения, после некоторых преобразований получим

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} &= \mu_{i0} (\exp \lambda_8 t_1 - 1) + \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} + \\
 &+ \frac{{}^{204}\text{Pb}_{i\text{ИЗБ}}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}} \left[ \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{ИЗБ}} - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} \right]
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

и аналогично

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} &= \frac{\mu_{i0}}{137.88} (\exp \lambda_5 t_1 - 1) + \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} + \\
 &+ \frac{{}^{204}\text{Pb}_{i\text{ИЗБ}}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}} \left[ \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{ИЗБ}} - \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} \right].
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Из (11) выразим  $\frac{{}^{204}\text{Pb}_{i\text{ИЗБ}}}{{}^{204}\text{Pb}_{i0}}$  и подставим в (12):

$$\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} = \frac{A}{B} \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{i0} + \left[ \frac{1}{137.88} (\exp \lambda_5 t_1 - 1) - \right.$$

$$-(\exp \lambda_8 t_1 - 1) \frac{A}{B} \left] \mu_{i0} + \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_1} - \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_1} \frac{A}{B} ; \quad (13)$$

$$A = \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{изб}} - \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_1} ,$$

$$B = \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{изб}} - \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_1} .$$

Отношение  $\frac{A}{B} = \text{tg } \alpha$  представляет собой тангенс угла наклона отрезка прямой линии, соединяющего в системе координат  $\left[ \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} , \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right]$  точки, соответствующие изотопным составам первичного и избыточного свинцов. Для других переменных уравнение (13) имеет вид:

$$\begin{aligned} \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{i0} &= \frac{1}{137.88} \frac{1}{\text{tg } \alpha} \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} \right)_{i0} + \\ &+ \left[ \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_1} - \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{t_1} \frac{1}{\text{tg } \alpha} \right] \frac{1}{\mu_{i0}} + \\ &+ \left[ (\exp \lambda_8 t_1 - 1) - \frac{1}{137.88} (\exp \lambda_5 t_1 - 1) \frac{1}{\text{tg } \alpha} \right]. \quad (14) \end{aligned}$$

В терминах рассматриваемой модели некоторые величины в уравнениях (13) и (14) являются константами, что позволяет преобразовать их к виду

$$\left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{i0} = \alpha'_1 \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{i0} + \alpha'_2 \mu_{i0} + \alpha'_3 , \quad (15)$$

$$\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{i0} = b'_1 \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} \right)_{i0} + b'_2 \frac{1}{\mu_{i0}} + b'_3 . \quad (16)$$

Выражения (15) и (16), так же как и приведенные ранее (4) и (8), представляют собой уравнения плоскости в трехмерном пространстве. Таким образом, в модели привноса свинца получены выражения, аналогичные выведенным ранее для модели Везерилла, однако коэффициенты в этих уравнениях имеют различный физический смысл. В связи с этим встает вопрос, какой из моделей отдать предпочтение при интерпретации численных значений коэффициентов

уравнения плоскости, построенной для конкретного набора экспериментальных данных.

Во-первых, в случае привноса свинца точки могут располагаться на графике с конкордией выше кривой согласованных значений возраста, что должно указать на наличие в образцах избыточного свинца. Однако такой критерий неоднозначен, так как аналогичная картина может быть получена и в случае потерь урана по модели Везерилла.

Во-вторых, в результате расчета может быть получено отрицательное значение для отрезка, отсекаемого искомой плоскостью на оси  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . Отрицательное пересечение не может быть объяснимо в рамках модели Везерилла, так как оно должно отвечать отрицательному „возрасту“. В модели же привноса свинца физический смысл должно иметь лишь одно пересечение плоскости с конкордией, так как эта модель предполагает закрытость систем в отношении урана и радиогенного свинца. Угол наклона линии пересечения плоскости (14) с плоскостью, в которой расположена конкордия, определяется не временем наложенного процесса (как в уравнении (7)), а лишь изотопными составами первичного и избыточного свинца. Таким образом, второе пересечение плоскости (14) с осью ординат может иметь также и отрицательное значение.

Второе пересечение плоскости с конкордией в случае привноса свинца может иметь реальный геологический смысл лишь при том условии, что избыточный свинец имеет чисто радиогенную природу (в нем отсутствует изотоп  $^{204}\text{Pb}$ ). Тогда одно пересечение будет соответствовать возрасту этого избыточного радиогенного свинца, а второе — времени его привноса, т.е. в этом частном случае модель привноса свинца дает результаты, аналогичные модели Везерилла. Это связано с тем, что тангенс угла наклона линии смещения первичного и избыточного свинца будет равен отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в избыточном свинце радиогенной природы (см. уравнение (14)).

В пользу модели привноса свинца может также свидетельствовать получение нереального возраста по второму пересечению плоскости с конкордией, что может быть установлено сравнением этого результата с данными других геохронологических методов (K-Ar, Rb-Sr), т.е. без привлечения дополнительной информации разбраковка двух рассмотренных моделей в общем случае затруднительна.

Ранее нами была показана применимость трехмерного подхода к гипотетическим U-Pb системам, подчиняющимся рассмотренным моделям (Неймарк, Левченков, 1979; Овчинникова, Неймарк, 1981), и подчеркивалось, что традиционный (двумерный) подход к интерпретации таких данных дает искаженную возрастную информацию. Здесь же рассмотрим приложение трехмерного подхода для интерпретации конкретных U-Pb данных, полученных разными авторами для различных объектов.

Так, рассмотренный метод расчета был применен нами для ортитов из диопсидовых метасоматитов Алданского щита (Левченков и др., 1970). Уравнение плоскости, вычисленной по семи экспериментальным точкам, имеет вид



$$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = (0.0518 \pm 0.0068) ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} + (-76.9 \pm 13.0) ^{204}\text{Pb}/^{238}\text{U} + (0.0351 \pm 0.0211).$$

Коэффициент множественной корреляции  $k = 0.977$ . Интерпретация параметров этого уравнения в рамках модели Везерилла приводит к следующим возрастным результатам:  $t_1 = 2050 \pm 140$  млн. лет;  $t_2 = 360 \pm 110$  млн. лет; это близко к результатам, полученным авторами цитированной работы с применением метода интерполирования (Левченков, Шуколюков, 1970).

Применение рассматриваемого метода к данным для апатитсодержащих пород слюдянской серии (Искандерова и др., 1979) привело к уравнению плоскости вида (по четырем точкам)

$$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = (0.1290 \pm 0.0018) ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} + (-250.3 \pm 3.9) ^{204}\text{Pb}/^{238}\text{U} + (-0.00397 \pm 0.00133), k = 1.00.$$

В этом случае найденная плоскость пересекает ось ординат в отрицательной области, что может указывать на реализацию модели привноса свинца. Возраст, вычисленный по параметрам этой плоскости, соответствует значению  $(555 \pm 40)$  млн. лет. В координатах обычной Pb-Pb изохроны для этих объектов было получено значение возраста  $530 \pm 40$  млн. лет, что хорошо совпадает с результатом вычислений по трехмерному методу. Применение обычной модели Везерилла для этих образцов крайне затруднительно в связи с большим содержанием в них обыкновенного свинца.

Интересный результат был получен нами также при использовании трехмерного подхода к изотопным данным для акцессорных минералов (Ludwig, Stuckless, 1978). В этой работе проанализированы U-Pb системы в цирконах, по которым с помощью модели Везерилла получено значение возраста 2600 млн. лет. Результаты для эпидотов, выделенных из тех же образцов, на графике с конкордией расположены выше кривой согласованных значений, что позволяет предполагать наличие в этих минералах избыточного свинца. Авторы цитируемой работы не производят количественной интерпретации данных, полученных для эпидотов.

Применение трехмерного подхода к этим результатам дает уравнение вида

$$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = (0.0541 \pm 0.0039) ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} + (-140.8 \pm 22.9) ^{204}\text{Pb}/^{238}\text{U} + (-0.155 \pm 0.014), k = 0.992.$$

В этом случае также получается значимо отрицательное пересечение найденной плоскости с осью ординат, что не может быть объяснимо в рамках модели Везерилла и согласуется с предположением о наличии в эпидотах избыточного свинца. Возраст, вычисленный по уравнению найденной плоскости, соответствует значению  $(2620 \pm$

$\pm 100$ ) млн. лет, что хорошо согласуется с результатами, полученными по цирконам.

Трехмерный подход был также применен нами к данным об изотопном составе свинца и содержаниям свинца и урана в метаморфических породах становой серии (Алданский щит) (Неймарк и др., 1981). В этой работе исследованы метаморфические породы амфиболитовой фации, для которых в свинец-свинцовой системе координат была получена изохрона (СКВО = 1 57,  $n = 7$ ), которая соответствует двухстадийному возрасту 2620 млн. лет. Для этих же точек в U-Pb системе координат было получено уравнение плоскости

$$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = (0.0273 \pm 0.0012) ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} + (-40.5 \pm 2.5) ^{204}\text{Pb}/^{238}\text{U} + (-0.021 \pm 0.027).$$

Плоскость в пределах погрешности проходит через начало координат и пересекает конкордию в точке, соответствующей возрасту  $(3350 \pm 90)$  млн. лет,  $k = 0.999$ . Странным оказался факт явного несоответствия результата, полученного в рамках трехмерного подхода с возрастом по Pb-Pb изохроне. Анализ такого несоответствия позволил выявить аномальный характер (высокое  $\mu$ , повышенное содержание урана, наличие вторичных минералов) в одном из образцов, который в основном и определял угол наклона Pb-Pb изохроны. Для изохроны, построенной без этого образца, получено значение, совпадающее с результатом трехмерного расчета, причем значение СКВО для этой изохроны уменьшилось. Таким образом, в рассмотренном примере трехмерный подход позволил выявить качественно новую возрастную информацию о древнем возрасте исследованных пород, что подтверждается также результатами, полученными по циркону.

Применимость предлагаемого подхода была опробована также на данных из работ (Montgomery, 1979), которые получены для метаморфических пород гранулитовой фации серии Иматака (Гвианский щит). В этой работе предполагается, что наложенный метаморфизм гранулитовой фации, возраст которого оценивается порядка  $2 \cdot 10^9$  лет, сильно сказался на состоянии изученных U-Pb систем и затушевал информацию о значительно более древнем, раннеархейском возрасте изученных пород. На Pb-Pb диаграммах для ряда пород этой серии не наблюдается прямолинейных зависимостей. Расчет параметров и плоскости с помощью метода наименьших квадратов для одного из объектов, проанализированных в этой работе, привел к уравнению

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (0.554 \pm 0.018) ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} + (-0.368 \pm 0.065) \mu + (6.34 \pm 0.09).$$

В этом случае большая погрешность вычисления коэффициента  $a_2$  (18%) не позволяет провести точные вычисления возраста и времени наложенного процесса. Однако если принять для  $t_2$  значение,

равное  $2 \cdot 10^9$  лет, которое получено для этого объекта по данным Rb-Sr метода и интерпретируется как время воздействия наложенного гранулитового метаморфизма, из коэффициента  $\alpha_1$  можно вычислить  $t_1 = 3700 \pm 100$  млн. лет. Этот результат хорошо совпадает с более приближенными оценками, полученными в рассмотренной работе.

Все приведенные вычисления по методу наименьших квадратов по трем параметрам проведены в вычислительном центре ВСЕГЕИ на ЭВМ БЭСМ-4 и Минск-32. Использовалась программа „Множественная линейная регрессия“ из сборника программ „АСОГИ“ (Мишин и др., 1976).

Недостатком применявшейся вычислительной процедуры является то обстоятельство, что в ней не учитывались существование и возможная корреляция погрешностей определения величин, откладываемых по координатным осям. Возможным развитием метода, на наш взгляд, является разработка математического аппарата, аналогичного предложенному Йорком (York, 1969) для обычного двумерного изохронного метода.

Ошибка вычисления возраста, связанная с погрешностью определения параметров уравнения плоскости, рассчитывалась из выражений, полученных из общей формулы переноса ошибок для независимых переменных (High Energy..., 1963). Для U-Pb системы координат это выражение имеет вид

$$S_t = \frac{\sqrt{(\exp \lambda_5 t - 1)^2 S_{b_1}^2 + S_{b_3}^2}}{|1.55 \exp \lambda_8 t - 9.85 b_1 \exp \lambda_5 t|} 10^{10} \text{ (лет)}, \quad \text{а для}$$

Pb-Pb системы

$$S_t = \frac{\sqrt{(\exp \lambda_8 t - 1)^2 S_{\alpha_1}^2 + S_{\alpha_2}^2}}{|0.0714 \cdot \exp \lambda_5 t - 1.55 \alpha_1 \exp \lambda_8 t|} 10^{10} \text{ (лет)}, \quad \text{где}$$

$S_{\alpha_1}$ ,  $S_{\alpha_2}$ ,  $S_{b_1}$ ,  $S_{b_2}$  - стандартные отклонения соответствующих оценок коэффициентов уравнения плоскости.

Рассмотренные примеры показывают, что трехмерный подход позволяет получить ценную информацию о времени образования и преобразования открытых уран-свинцовых систем, как подчиняющихся модели Везерилла, так и содержащих избыточный свинец постоянного изотопного состава, привнесенный в ходе наложенных геохимических процессов.

На наш взгляд, предлагаемый метод открывает выход из критического положения, связанного с тем, что повышение точности экспериментальных результатов должно привести к тому, что целый ряд получаемых изохронных зависимостей должен будет переводиться в разряд эрохрон. Тем самым изложенный подход стимулирует дальнейшее повышение точности измерений, давая возможность получать возрастную информацию из неизохронных зависимо-

стей, получение которых обусловлено как одноактным наложенным процессом с привносом-выносом урана и выносом свинца, так и процессом с привносом свинца неизвестного изотопного состава.

## Л и т е р а т у р а

Горохов И.М. Изохроны, эрохроны, псевдохроны. - В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л., 1977, с. 137-142.

Искандерова А.Д., Неймарк Л.А., Артамонова Е.И., Конилов А.З. Результаты исследования свинцово-изохронным методом пород слюдянской серии Хамар-Дабана. - В кн.: Изотопная геохронология докембрия. Уфа, 1979, с. 128-129. (Тезисы докл. XXI сессии).

Левченков О.А., Михайлов Д.А., Овчинникова Г.В., Герлинг Э.К. Возраст гранитоидов западной части Алданского массива по геологическим и радиологическим данным. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, №10, с. 19-29.

Левченков О.А., Шуколоков Ю.А., Новый метод вычисления возраста и времени метаморфизма минералов и пород без внесения поправки на обыкновенный свинец. - Геохимия, 1970, №1, с. 88-95.

Мишин В.И., Дуденко Л.Н., Кангрополь Ю.В., Македон И.Д. Программы для ЭЦВМ БЭСМ-4 (вып. 13-24). Л., 1976.

Неймарк Л.А., Левченков О.А. Об одном методе расчета возраста открытых U-Pb-изотопных систем. - Геохимия, 1979, №5, с. 686-692.

Неймарк Л.А., Искандерова А.Д., Чухонин А.П., Миронюк Е.П., Ронина Е.Е. Об архейском возрасте метаморфических пород Станового хребта (по данным уран-свинцового метода). - Геохимия, 1981, №9, с. 1386-1396.

Овчинникова Г.В., Неймарк Л.А. Проблема избыточного свинца в метеоритах. - Геохимия, 1981, №8, с. 1091-1102.

Соботович Э.В., Гращенко С.М. К вопросу о возрасте минералов Витватерсранда. - В кн.: Труды 10-й сессии Комиссии по определению возраста геологических формаций. М., -Л., 1962, с. 128-133.

Шуколоков Ю.А., Горохов И.М., Левченков О.А. Графические методы изотопной геологии. М., 1974. 208 с.

Gale N.H., Mussett A.E. Episodic uranium-lead models and the interpretation of variations in the isotopic composition of lead in rocks. - Rev. of Geophys. a. Space Physics, 1973, v. 11, N1, p. 37-86.

High Energy and Nuclear Physics Data. Handbook. Ed. by W.G. Galdbrait, W.S.C. Williams. Chilton, 1963.

Ludwig K.R., Stuckless J.S. Uranium-lead isotope systematics and apparent ages of zircons and other minerals in Precambrian granitic rocks, Granite mountains, Wyoming. - *Contrib. Miner. a. Petrol.*, 1978, v. 65, N3, p. 243-254.

McIntyre G.A., Brooks C., Compston W.J., Turek A. The statistical assessment of Rb-Sr isochrons. - *J. Geophys. Res.*, 1966, v. 71, p. 5459-5468.

Montgomery C.W. Uranium-lead geochronology of the Archaean Imataca Series, Venezuelan Guayana Shield. - *Contrib. Miner. a. Petrol.*, 1979, v. 69, N2, p. 167-176.

Wetherill G.W. Discordant uranium-lead ages. - *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1956, v. 37, N3, p. 320-326.

York D. Least squares fitting of a straight line with correlated errors. - *Earth Planet. Sci. Let.*, 1969, v. 5, N 5, p. 320-324.

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНИТОВ  
КАРТАШЕВСКОГО МАССИВА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ КАРЕЛИЯ):  
НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЕГО ГЕНЕЗИСЕ И ВОЗРАСТЕ

Рапакивиобразные граниты являются геологическими образованиями, становление которых происходило в условиях стабильного тектонического режима, отвечающего этапам кратонизации земной коры.

Одним из специфических признаков гранитов данного типа, кроме своеобразия геологии и петрологии, является повышенное по сравнению с кларковым содержание радиоактивных элементов. Кратонизация земной коры на рубеже нижний-верхний протерозой характеризуется внедрением интрузий гранитов рапакиви, развитых на территории Восточно-Европейской, Северо-Американской и Сибирской платформ.

Становлением гранитов подобного типа также заканчивается гранитообразование в архее. Это посттектонические калиевые граниты Гренландии и Лабрадора (Baadsgard *et al.*, 1979), каапвальдского кратона (Hunter, 1974), граниты Мангери в Западной Австралии (Oversby, 1975), щелочные граниты Маунтин на Канадском щите (Rosholt *et al.*, 1973) и другие, изотопный возраст которых 2.6–2.8 млрд. лет.

Несомненное сходство архейских образований Балтийского и Канадского щитов, Африки и Австралии (Салоп, 1973; Геология..., 1978) дает основание считать, что рапакивиобразные граниты архейского возраста имеются также на территории Балтийского щита.

Изучение гранитообразования в пределах Центральной Карелии позволило установить, что наиболее молодыми по геологическому положению являются посттектонические щелочные граниты, типичным представителем которых является Карташевский массив (Геология..., 1978).

Карташевский массив расположен к северу от пяозерской мульды, в районе дер. Карташи. Видимая часть интрузии около 30 км<sup>2</sup>, западная часть ее перекрыта породами ятулия, залегающими на мощной (до 7 м) коре выветривания гранитов. Контакты массива с вмещающими породами, представленными метадиабазами и амфиболовыми сланцами, — секущие, нередко осложненные многочисленными апофизами. Текстура пород массивная и порфириовидная: главными минералами являются кварц, плагиоклаз и калиевый полевой шпат, второстепенными — биотит, роговая обманка. Аксессуары минералы представлены цирконом, магнетитом, апатитом, ортитом,

флюоритом. Химический состав данных гранитов близок к аляски-там.

По ряду петрохимических особенностей, таких как высокие значения  $K/N\alpha$ ,  $Fe/Mg$ ,  $Rb/Sr$ , а также по содержанию радиоактивных элементов карташевские граниты можно сопоставить с гранитами рапакиви (Григорьева и др., 1972; Геология..., 1978).

Значение возраста 2,8 млрд. лет, полученное по циркону, выделенному из этих гранитов (Бибикова и др., 1964), долгое время интерпретировалось как удрененное, поскольку граниты прорывали слабометаморфизованные толщи, считавшиеся протерозойскими. Удревнение объяснялось наследованием цирконов из глубоко погруженных гранитов фундамента в связи с предполагаемым палингенным происхождением гранитов (Геохронологические рубежи..., 1972).

Для уточнения возраста образования и генезиса гранитов применен свинцово-изохронный метод определения возраста по породе в целом и породообразующим минералам, так как этот метод обладает информацией об отношении  $^{238}U / ^{204}Pb$  в источнике пород, что является критерием глубинности их формирования.

Методика исследования. Для определения возраста был отобран ряд проб весом 0,5–3,0 кг. На основании петрографического изучения шлифов отбраковывались пробы, измененные вторичными процессами. Отобранные пробы квартовались до навески 80–100 г, которая промывалась горячей разбавленной  $HCl$  (1:5) в течение 15 мин, затем дробилась в ступке из высокоуглеродистой стали и растиралась. Из оставшейся части пробы выделялись породообразующие минералы – микроклин и плагиоклаз. Чистота выделения этих минералов  $\approx 95\%$ .

Выделение свинца из валовых проб и породообразующих минералов производилось петрохимическим методом с использованием аппаратуры и методики аналогично описанной в работах (Старик, 1961; Соботович, 1970). В нашем случае возгонка свинца из валовых проб производилась в вакууме, в течение 4–5 ч при температуре 1100–1150°C. Навески пород (7–10 г) смешивались с прокаленным спектральным углем в пропорции 10:1. Выход свинца в этих условиях составлял 80–85%.

Очистка препарата от элементов, мешающих проведению масс-спектрометрического анализа, проводилась при помощи ионообменной смолы Dowex 1x8.

Изотопный состав свинца измерялся на масс-спектрометре МИ-1201 с регистрацией на цифровом вольтметре TR 6515 (класс точности 0,01%).

Инструментальная погрешность прибора оценивалась измерением международного стандарта  $UBS = 1$ . Погрешность измерения отношений  $^{206}Pb / ^{204}Pb$  составляла 0,15–0,20%. Точность и воспроизводимость определения изотопного состава свинца проб производились по результатам параллельных измерений.

Для этой цели возгон разделялся на две аликвоты, анализ которых, включая очистку свинца и измерение его изотопного состава, производился отдельно (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Изотопный состав свинца валовых проб в параллельных опытах

Номер пробы	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
371	$18.63 \pm 0.03$	$15.32 \pm 0.03$	$41.60 \pm 0.07$
371	$18.68 \pm 0.03$	$15.36 \pm 0.03$	$41.68 \pm 0.08$
388	$20.97 \pm 0.01$	$15.66 \pm 0.02$	$44.27 \pm 0.05$
388	$20.96 \pm 0.02$	$15.66 \pm 0.02$	$44.26 \pm 0.06$
2005	$29.81 \pm 0.01$	$16.78 \pm 0.02$	$42.74 \pm 0.07$
2005	$29.89 \pm 0.06$	$16.84 \pm 0.07$	$42.92 \pm 0.14$
132	$16.51 \pm 0.01$	$15.03 \pm 0.01$	$37.79 \pm 0.03$
132	$16.54 \pm 0.04$	$15.06 \pm 0.05$	$37.75 \pm 0.08$

Из данных табл. 1 следует, что точность и воспроизводимость анализа не превышают погрешности единичных измерений, приведенных в 95%-м доверительном интервале.

Фоновое загрязнение лабораторным свинцом составляло 0,5–0,8 мкг на опыт. Учитывая, что из каждой пробы выделялось 50–300 мкг свинца, то такое загрязнение вызвало смещение изотопного состава исследуемого свинца, не превышающее неопределенность масс-спектрометрического анализа.

Поскольку отсутствие вторичных процессов, устанавливаемых геологическими методами, не является гарантией замкнутости уран-свинцовой системы анализируемого вещества с момента ее образования, то для выявления возможных наложенных процессов, сказавшихся на распределении изотопов свинца и урана, были изучены формы нахождения этих элементов в породе и породообразующих минералах. Исследование форм нахождения свинца проводилось методом фракционной возгонки (Соботович, Комаристый, 1975; Cumming e. a., 1970) и кислотного выщелачивания (Ludwig, Silver, 1977). Формы нахождения урана определялись при помощи осколкордиографии (Комаров и др., 1967) и кислотного выщелачивания с определением содержания урана люминесцентным методом.

Для расчета возраста использованы следующие значения констант:  $\lambda_{238} = 1.155125 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ ;  $\lambda_{235} = 9.8485 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$  (Jaffey e. a., 1971);  $a_0 = 9.307$ ,  $b_0 = 10.294$ ,  $t_0 = 4570$  млрд. лет (Tatsumoto e. a., 1973). Вычисленные значения возраста приведены с надежностью 95% (2 $\sigma$ ).

Результаты и обсуждение. Данные анализа изотопного состава свинца из образцов породы в целом приведены в табл. 2 и на рис. 1.

На графике в координатах  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  –  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  экспериментальные точки изотопного состава свинца валовых проб аппроксимируются прямой линией с параметрами

$$y = (0.1311 \pm 0.0051)x + (12.88 \pm 0.12). \quad (1)$$



Т а б л и ц а 2

Изотопный состав свинца из образцов породы в целом

Номер пробы	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
130	$18.54 \pm 0.01$	$15.27 \pm 0.01$	$38.60 \pm 0.04$
131	$16.89 \pm 0.02$	$15.16 \pm 0.02$	$37.70 \pm 0.06$
132	$16.51 \pm 0.01$	$15.03 \pm 0.01$	$37.79 \pm 0.03$
371	$18.68 \pm 0.03$	$15.36 \pm 0.03$	$41.68 \pm 0.08$
388	$20.97 \pm 0.01$	$15.66 \pm 0.02$	$44.27 \pm 0.05$
2021	$22.75 \pm 0.02$	$15.95 \pm 0.03$	$46.92 \pm 0.07$
2005-1	$29.81 \pm 0.01$	$16.78 \pm 0.02$	$42.74 \pm 0.07$
2005-2	$24.49 \pm 0.03$	$16.10 \pm 0.04$	$40.18 \pm 0.08$
2005-3	$21.60 \pm 0.01$	$15.70 \pm 0.02$	$39.39 \pm 0.04$

Примечание. В НСЛ проба 2005-2 обрабатывалась в раздробленном состоянии. Выделение свинца из пробы 2005-3, в отличие от остальных проб, сделано после разложения ее химическим методом.

Тангенс угла наклона этой прямой соответствует возрасту  $2110 \pm 60$  млн. лет. Это значение возраста является заниженным по сравнению с возрастом 2.8 млрд. лет, полученным по цирконам (Бибикова и др., 1964; Макеев, 1979), и в пределах погрешности совпадает с возрастом пород среднего-верхнего ятулия (Кратц и др., 1976). По геологическим данным исследуемые граниты древнее пород ятулия, следовательно, полученное значение возраста является омоложенным.

Для выяснения причин столь резкого расхождения датировок, полученных по цирконам и изотопам свинца породы в целом, были исследованы формы нахождения свинца в породах и породообразующих минералах при помощи фракционной возгонки и кислотного выщелачивания. Фракционной возгонке была подвергнута навеска пр. 2005. Изотопный состав свинца ее фракций приведен в табл. 3 и на рис. 1.

Из данных табл. 3 следует, что свинец в породе распределен гетерогенно. Первые, наиболее низкотемпературные фракции обогащены радиогенным свинцом, который является более подвижным по сравнению с менее радиогенным свинцом высокотемпературных фракций.

Аналогичная зависимость первоочередного выделения наиболее радиогенного свинца наблюдалась при обработке НСЛ растертых проб и выделенных из них породообразующих минералов — микроклина и плагиоклаза (табл. 4). Выщелачивание производилось в течение суток при комнатной температуре. Из навесок, обработанных кислотой, свинец выделялся ступенчатой возгонкой: при  $T=1100$ ,

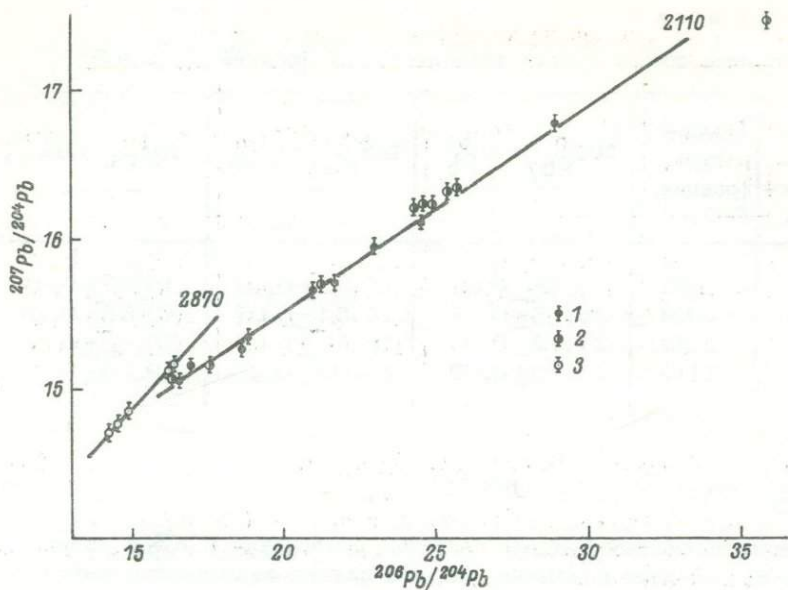


Рис. 1. График  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  изотопного состава свинца гранитов Карташи.

1 - экспериментальные точки изотопного состава валового свинца проб; 2 - изотопный состав свинца кислотных вытяжек  $\text{HCl}$  из пород и породообразующих минералов; 3 - изотопный состав свинца минералов высокотемпературных фракций свинца пород и породообразующих минералов.

затем при  $1260^\circ\text{C}$ . Если на график  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  нанести данные изотопного состава свинца из кислотных вытяжек и высокотемпературных фракций раздельно, то получим два вида линейной зависимости (рис. 1).

Экспериментальные точки изотопного состава свинца кислотных вытяжек аппроксимируются прямой вида

$$y = (0.119 \pm 0.014) x + (13.22 \pm 0.33). \quad (2)$$

Параметры этой прямой в пределах погрешности совпадают с уравнением (1), хотя изотопный состав свинца вытяжек более радиогенный по сравнению со свинцом валовых проб.

Параметры линейной зависимости  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  высокотемпературных фракций свинца, рассчитанные полиномиальным методом наименьших квадратов с учетом коррелирования ошибок по обеим осям, соответствуют

Т а б л и ц а 3

Изотопный состав свинца температурных фракций пр. 2005

Но- мер фрак- ции	Темпе- ратура фракции, ° С	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
1	850	$39.88 \pm 0.02$	$17.33 \pm 0.03$	$45.48 \pm 0.07$
2	950	$35.78 \pm 0.05$	$17.54 \pm 0.07$	$45.58 \pm 0.16$
3	1050	$27.42 \pm 0.03$	$16.26 \pm 0.05$	$39.82 \pm 0.12$
4	1100	$25.30 \pm 0.02$	$16.09 \pm 0.03$	$39.10 \pm 0.08$

$$y = (0.205 \pm 0.017) x + (11.83 \pm 0.26). \quad (3)$$

Средневзвешенный квадрат линейных отклонений (СКВО) равен 0.196, что дает основание считать данную зависимость изохронной (Неймарк, Левченков, 1979).

Возраст, рассчитанный по углу наклона изохроны (3), равен  $2870^{+120}_{-140}$  млн. лет и совпадает с определением возраста

по циркону (Бибикова и др., 1964; Макеев, 1979).

Линейное расположение экспериментальных точек слабоподвижного свинца пород и породообразующих минералов карташевских гранитов указывает на гомогенность источника этих пород. Отношение  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  ( $\mu_1$ ) в источнике пород, определенное по пересечению изохроны (3) с нулевой изохроной (геохроной), равно  $8.0 \pm 0.1$ .

Столь низкое значение  $\mu_1$  характерно для мантийных пород (Доу, и др., 1979). Следовательно, источником карташевских гранитов являются мантийные породы, а время дифференциации уран-свинцовой системы гранитов - 2.8 млрд. лет. Низкое значение  $\mu_1$  характерно для архейских рапакивиобразных гранитов. Так, граниты Мангери имеют  $\mu_1 = 8.06$ , граниты Маунтин -  $\mu_1 = 8.0$ , граниты Коркут (Гренландия) -  $\mu_1 = 7.6$  (Gangarz, Wasserburg, 1977). Протерозойские граниты рапакиви Финляндии, по данным свинцово-изохронного метода, также мантийного происхождения (Vaasjoki, 1977).

Одной из возможных причин омоложения гранитов, как считают Людвиг и Сильвер (Ludwig, Silver, 1977), является привнос радиогенного свинца  $^{206}\text{Pb}$ , образованного в процессе миграции и накопления радиоактивных продуктов  $^{238}\text{U}$ . Однако это объяснение не соответствует полученным нами данным, поскольку экспериментальные точки изотопного состава свинца кислотных вытяжек и фракционной возгонки в координатах  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  -  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

Т а б л и ц а 4

Изотопный состав свинца пород и минералов при различных условиях обработки проб

Номер пробы	Условия эксперимента	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
2005	Кислотная вытяжка	$36.79 \pm 0.04$	$17.45 \pm 0.05$	$46.49 \pm 0.12$
	Обработанная HCl проба	$17.80 \pm 0.04$	$15.31 \pm 0.06$	$35.46 \pm 0.11$
	Фракция 1280°C	$16.34 \pm 0.02$	$15.18 \pm 0.03$	$35.04 \pm 0.04$
	Микроклин, кислотная вытяжка	$24.49 \pm 0.02$	$16.23 \pm 0.03$	$39.45 \pm 0.08$
	Микроклин, фракция 1280°C	$16.16 \pm 0.02$	$15.13 \pm 0.02$	$34.58 \pm 0.05$
132	Кислотная вытяжка	$17.52 \pm 0.02$	$15.17 \pm 0.03$	$39.88 \pm 0.07$
	Фракция 1300°C	$14.81 \pm 0.01$	$14.87 \pm 0.02$	$34.54 \pm 0.04$
388	Кислотная вытяжка	$24.73 \pm 0.01$	$16.14 \pm 0.02$	$50.29 \pm 0.05$
2021	" "	$25.61 \pm 0.03$	$16.34 \pm 0.04$	$51.54 \pm 0.14$
	Фракция 1280°C	$14.47 \pm 0.02$	$14.79 \pm 0.03$	$34.25 \pm 0.05$
131	Кислотная вытяжка	$25.34 \pm 0.03$	$16.32 \pm 0.02$	$51.11 \pm 0.07$
	Микроклин, кислотная вытяжка	$24.49 \pm 0.03$	$16.23 \pm 0.04$	$50.27 \pm 0.08$
	Микроклин, фракция 900°C	$14.39 \pm 0.02$	$14.75 \pm 0.04$	$33.61 \pm 0.08$
	Микроклин, " 1300°C	$14.26 \pm 0.01$	$14.73 \pm 0.01$	$33.57 \pm 0.03$
	Плагиоклаз, кислотная вытяжка	$16.22 \pm 0.03$	$15.08 \pm 0.04$	$36.93 \pm 0.07$
	Плагиоклаз, фракция 1280°C	$14.84 \pm 0.02$	$14.86 \pm 0.03$	$33.88 \pm 0.05$
371	Кислотная вытяжка	$21.21 \pm 0.02$	$15.71 \pm 0.03$	$46.68 \pm 0.07$

не лежат на прямой, параллельной оси  $\mathcal{Z}$ . Другой возможной причиной занижения датировки, полученной по свинцово-изотопным данным образцов породы в целом, может быть мобилизация урана, выразившаяся в его перераспределении.

Для этого было исследовано распределение урана в карташевских гранитах методом осколкордиографии. Результаты изучения распределения урана в гранитах приведены в табл. 5 и на рис. 2, 3.

Установлено, что уран в гранитах распределен гетерогенно. Породообразующие минералы содержат менее 10% общего его количества.

Значительная часть урана приурочена к акцессорным минералам (циркон, ортит, апатит), главным концентратором среди которых является циркон; вторичным минералам (лейкоксен, мартит, лимонит), а также недиагностируемым пленкам и межзерновым швам (рис. 2-3).

Высокая плотность треков не позволяет точно определить содержание урана в высокордиоактивных минералах методом осколко-

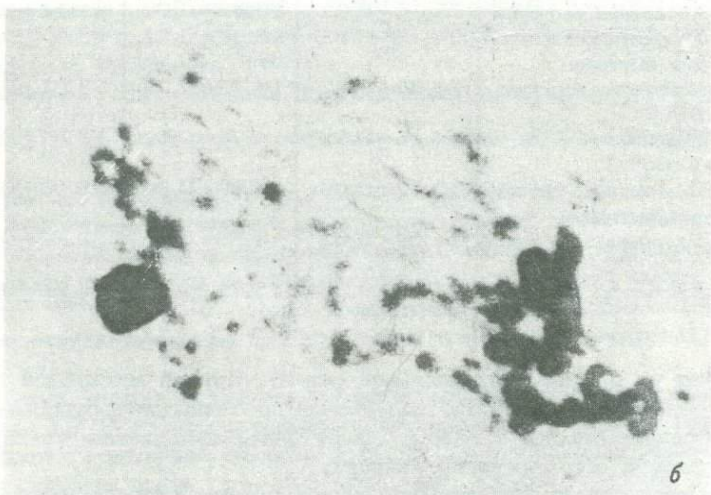
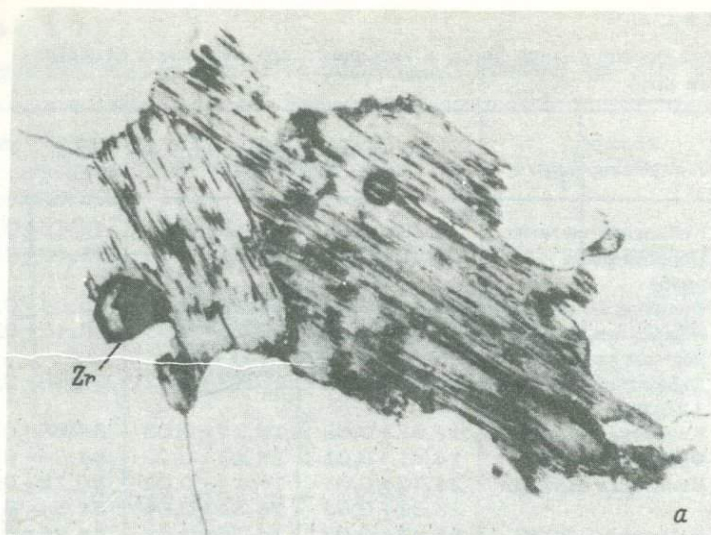


Рис. 2. Распределение урана в карташевском граните.

а - фотография шлифа; белое - микроклин, плагиоклаз, темное - кристалл биотита; б - радиография шлифа; повышенное содержание урана приурочено к зерну циркона ( $Zr$ ), участкам развития лейкоксена + гематита, межзерновым швам.

радиографии. Содержание урана в цирконах карташевских гранитов составляет  $500-800 \cdot 10^{-4}\%$  (Макеев, 1979). Судя по плотности треков, содержание урана в цирконе и вторичных урансодержащих минералах одинаково (рис. 2). Высокие содержания урана во вто-

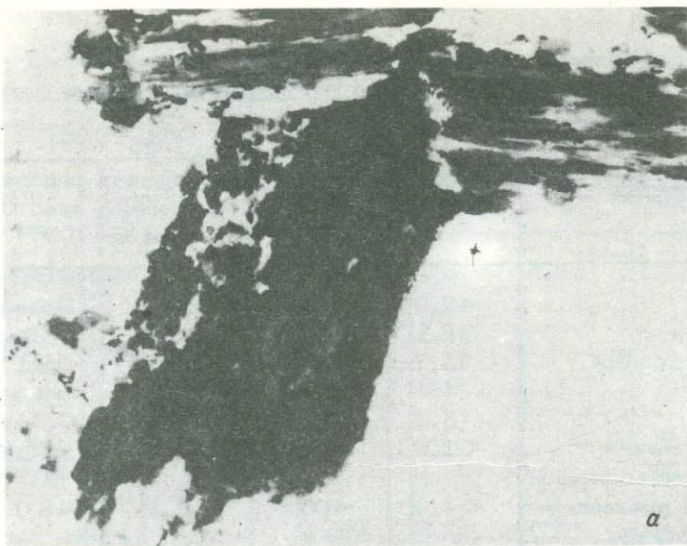


Рис. 3. Распределение урана в измененных кристаллах биотита.  
а - фотография шлифа; б - радиография: повышенное содержание урана приурочено ко вторичным минералам.

ричных минералах гранитов отмечены также в работе О.П. Елисева и Б.И. Омеляненко (1976).

Известно, что уран, содержащийся в гидроокислах железа и титана, практически полностью выщелачивается минеральными кисло-

Т а б л и ц а 5

Содержание урана в минералах гранитов Карташи

Минерал	Обр. 131		Обр. 2005	
	содержание минерала, %	содержание U, $10^{-4}$ %	содержание минерала, %	содержание U, $10^{-4}$ %
Кварц	42,9	0.013	33,7	0,014
Плагиоклаз	28,1	0,14	30,5	0,21
Калиевый полевой шпат	25,7	0.052	27,2	0,12
Биотит	3,2	0.40	8,4	0,44
Радиоактивные акцессорные минералы	<1.0	~10	>1.0	~10
Вторичные урансодержащие минералы	<1.0	~10	>1.0	~10
Породы в целом		1.8		13,5

тами (Бредихин, Массова, 1972), в то время как кислотная обработка цирконов не приводит к значительному удалению урана из кристаллической решетки этих минералов (Макеев, 1979).

Для оценки доли подвижного урана навески растертых проб были обработаны HCl; условия обработки те же, что и при изучении форм нахождения изотопов свинца. Из данных табл. 6 следует, что 42–94% урана в карташевских гранитах находится в подвижном состоянии. Увеличение доли выщелоченного урана коррелируем с уменьшением  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в кислотных вытяжках.

Так как изотопный состав свинца породы в целом определяется содержанием захваченного (з) и радиогенного (р) свинца, т. е.

$$^{206}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb}_{(з)} + ^{206}\text{Pb}_{(р)}, \quad (4)$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{207}\text{Pb}_{(з)} + ^{207}\text{Pb}_{(р)},$$

то уменьшение измеренных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в серии когенетических образцов свидетельствует об увеличении доли радиогенного свинца. Высокий коэффициент корреляции  $r = +0.84$  указывает на то, что именно уран, находящийся в подвижной форме, является причиной заниженного значения возраста, определенного свинцово-изохронным методом по породе в целом.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что посторогенные граниты Карташевского массива по способу образования аналогичны архейским рапакивиобразным гранитам Австралии, Северной Америки, Гренландии, Южной

Т а б л и ц а 6

Доля выщелоченного урана и  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в кислотных вытяжках валовых проб гранитов Карташи

	Номер пробы					
	130	131	2021	371	388	2005
Содержание U в валовой пробе, $\eta \cdot 10^{-4}\%$	1.2	1.8	6.2	1.5	4.5	13.5
Содержание U в пробе, обработанной HCl, $\eta \cdot 10^{-4}\%$	0.7	0.7	0.4	0.8	1.4	1.2
Доля выщелоченного урана	0.42	0.63	0.94	0.48	0.69	0.91
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в кислотных вытяжках	0.6613	0.6442	0.6379	0.7407	0.6526	0.4744

Африки. Так как образование рапакивиобразных гранитов приурочено к определенному геотектоническому режиму, кратонизация территории Центральной Карелии происходила в верхнеархейское время. Отсюда метаморфизм и складчатость пород, которые секутся пост-тектоническими гранитами древнее 2.8 млрд. лет.

**Выводы.** 1) Карташевские граниты по изотопно-свинцовым данным являются породами мантийного происхождения и аналогичны другим архейским рапакивиобразным гранитам.

2) Возраст гранитов, определенный свинцово-изохронным методом,  $2870 \pm 120$  млн. лет.  
- 140

3) Уран-свинцовая система образцов породы в целом и породообразующих минералов была нарушена в период 2.0-2.1 млрд. лет.

4) Применение изофракционной возгонки свинца позволило отделить древний компонент уран-свинцовой системы от более молодого.

#### Л и т е р а т у р а

Бибикова Е.В., Тугаринов А.И., Зыков С.И.  
О возрасте карельской формации. -- Геохимия, 1964, № 8, с. 754-757.



Бредихин Н.Ф., Массова Б.Ф. Применение последовательного выщелачивания для определения форм нахождения урана в породе. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, 112 с.

Геология и петрология архейского гранито-зеленокаменного комплекса Центральной Карелии. Л., 1978, 263 с.

Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, 315 с.

Григорьева Л.В., Леманов Е.В., Ефременко В.М. Радиогеохимическая характеристика пород юго-восточной части Балтийского щита. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 62–64.

Доу Б.Р., Зартман Р.Е., Стейси Дж. С. Общая теория плюмботектоники. М., 1979, 48 с.

Елисеева О.П., Омеляненко Б.И. Локальное распределение урана в горных породах и минералах как индикатор петрогенетических процессов. — Сов. геология, 1976, №1, с. 76–91.

Комаров А.Н., Шуклюков Ю.А., Сквородкин Н.В. Исследование содержания и распределения урана в некоторых горных породах и минералах методом нейтронной активизации и регистрацией треков осколков деления. — Геохимия, 1967, №7, с. 763–775.

Кратц К.О., Левченков О.А., Овчинников Г.В., Шулешко И.К., Яковлева С.З., Макеев А.Ф., Комаров А.Н. Возрастные границы ятулийского комплекса Карелии. — ДАН СССР, 1976, т. 231, №5, с. 1191–1194.

Макеев А.Ф. Дифференциальное растворение цирконов как метод изучения миграции изотопов свинца и урана. — Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. Л., 1979, 18 с.

Неймарк А.А., Левченков О.А. Об одном методе расчета возраста открытых уран-свинцовых изотопных систем. — Геохимия, 1979, №9, с. 686–692.

Салоп Л.И. Общая стратиграфическая шкала докембрия. М., 1973, 309 с.

Соботович Э.В. Изотопы свинца в геохимии и космохимии. М., 1970, 349 с.

Соботович Э.В., Комаристый А.А. Новый радиосвинцово-свинцовый изохронный метод датирования горных пород. — Геол. журн., 1975, №3, т.36, с. 141–145.

Старик И.Е. Ядерная геохронология. М. — Л., 1961, 630 с.

Baadsgaard H., Collerson K.D., Bridgewater D. The archean complex of northern Labrador. — Can. J. Earth Sci., 1979, v.16, N4, p. 951–961.

Cumming G.L., Tsong F., Gudiurgis P.J. Fractional removal of lead from rocks by volatilization. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1970, v. 9, N1, p. 49–54.

Gangarz A.J., Wasserburg G.L. Initial Pb of Amitsoq gneisses, West Greenland and implications

for the age of the Earth. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, N 9, p. 1283-1301.

Hunter D.R. Crustal development in the Kaapvaal craton. - *Precamb. Researc.*, 1974, v. 1, N 4, p. 259-294.

Joffey A.H., Flynn K.F., Gleudeni L.E., Bently W.C., Essling A.M. Precision measurements of half-lives and specific activities of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ . - *Phys. Rev., C.*, 1971, v. 4, N 5, p. 1889-1906.

Ludwig K.R., Silver L.T. Lead-isotope inhomogeneity in Precambrian igneous K-feldspars. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, N 10, p. 1457-1471.

Oversby V.M. Lead isotopic systematics and ages of Archaean acid intrusives in the Kalgoorlie-Norseman area, Western Australia. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39, N 8, p. 1107-1125.

Rosholt J.N., Zartman R.E., Nkomo J.T. Lead isotopic systematics and uranium depletion in the granite Mountains, Wyoming. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1973, v. 84, N 3, p. 989-1002.

Tatsumoto M., Kright R.J., Allegre C.J. Time differences in formation of meteorites determined from the ratio of lead-207 to lead-206. - *Science*, 1973, v. 180, N 4092, p. 1279-1289.

Vasjoki M. Rapakivi granites and other postorogenic rocks in Finland, their age and the lead isotopic composition of certain associated galena mineralisations. - *Bull. Geol. Surv. Finland*, 1977, N 294, p. 64.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ДЛЯ ТОЧНОГО  
ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ИНДИКАТОРНОГО СТРОНЦИЯ  
МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ТОЧЕК

Метод конечных точек, разработанный (Мельников, Горохов, 1976 а) для учета дискриминационных эффектов при изотопном анализе индикаторного стронция, заключается в определении на диаграмме изотопных составов (рис. 1) точки пересечения  $T(X_T, Z_T)$  двух прямых:

а) прямой фракционирования индикатора  $TT^*$  (Hofmann, 1971)

$$Z = -\frac{Z_T^*}{x_T^*} X + 2Z_T^* , \quad (1)$$

где  $X = \frac{84Sr}{86Sr}$ ,  $Z = \frac{88Sr}{86Sr}$ , индекс  $T$  относится к индикатору,

а звездочкой помечены измеренные изотопные отношения;

б) прямой „конечных точек”  $T_1T_2$ , которая является геометрическим местом конечных точек семейства отрезков „условных” прямых истинных составов, имеющих общую точку  $N(X_N, Z_N)$  (индекс  $N$  относится к природному стронцию). Для определения прямой конечных точек необходимо найти конечные точки  $T_1$  и  $T_2$  двух произвольно выбранных прямых из этого семейства. Абсциссы  $(X_T)_1$  и  $(X_T)_2$  этих точек вычисляются на основании данных изотопных анализов серии смесей раствора исследуемого индикатора с раствором соли обычного стронция. Используются следующие соотношения:

$$R_{ij} = A_i + B_i D_j , \quad (2)$$

$$A_i = \frac{1}{(x_T)_i - x_N} , \quad (3)$$

$$B_i = A_i \frac{S_N l_N}{S_T l_T} , \quad (4)$$

$$D_j = \frac{(d_N)_j}{(d_T)_j} , \quad (5)$$

Рис. 1. Иллюстрация метода конечных точек. Точка  $T^*$  соответствует измеренному изотопному составу индикатора.

$$R_{ij} = \frac{1}{(x_M)_{ij} - x_N}. \quad (6)$$

Здесь  $i$  - номер условной прямой истинных составов;  $j$  - порядковый номер смеси;  $S$  - моляльности растворов, использованных для приготовления смесей;  $l$  - атомная доля изотопа  $^{86}\text{Sr}$  в стронции;  $d$  - навески растворов;  $M$  - индекс, относящийся к смеси природного стронция с индикаторным.

Уравнение (2) определяет в координатах  $R-D$  прямую линию. Коэффициенты  $A_i$  и  $B_i$  этой прямой вычисляются по результатам изотопных анализов смесей, „исправленных“ с помощью уравнений двойного изотопного разбавления (Boelrijk, 1968) относительно  $i$ -й условной прямой истинных составов:

$$Z = E_i X + F_i, \quad (7)$$

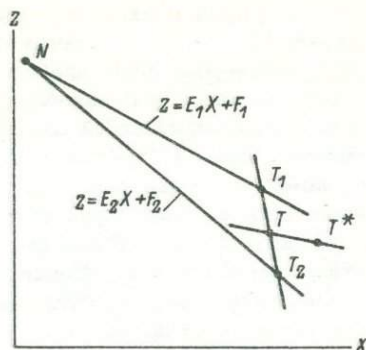
где коэффициент  $E_i$  может быть выбран произвольно, а  $F_i$  определяется соотношением

$$F_i = Z_N - E_i x_N. \quad (8)$$

„Исправленные“ значения  $(X_M)_{ij}$ , преобразованные в  $R_{ij}$ , вместе с соответствующими значениями  $D_j$  позволяют методом наименьших квадратов вычислить  $A_i$ , из которого по соотношению (3) получается абсцисса  $(X_T)_i$  конечной точки  $i$ -й условной прямой истинных составов. Координата  $(Z_T)_i$  находится подстановкой  $(X_T)_i$  в уравнение (7). Прямая, проходящая через найденные таким образом точки  $T_i$ , пересекает прямую фракционирования индикатора (1) в искомой точке  $T$  (рис. 1).

Основными причинами неопределенности координат точки  $T$ , получаемых этим способом, являются: 1) неопределенность коэффициентов уравнения прямой фракционирования индикаторного стронция; 2) неопределенность свободного члена уравнения прямой конечных точек (в силу способа получения коэффициентов этого уравнения неопределенность ее углового коэффициента крайне незначительна).

В то время как первая из причин целиком зависит от качества изотопного анализа, вторая в значительной мере обусловлена еще и количеством, и изотопным составом смесей, используемых при поиске конечных точек. В предлагаемой работе приводятся результаты вычислений, проделанных с целью определить, каким образом на дисперсию значений  $A_i$ , находимых методом наименьших квад-



ратов в координатах  $R - D$  влияют: а) количество анализируемых смесей; б) степень различия их составов; в) соотношение концентраций растворов, применяемых для приготовления смесей.

Для расчетов использован полиномиальный метод наименьших квадратов, учитывающий некоррелированные ошибки по объемам координатным осям (Шуколюков и др., 1974), так как вычисляемые с его помощью стандартные отклонения коэффициентов регрессии определяются не разбросом точек около аппроксимирующей прямой, но числом точек, диапазоном изменения их координат и коэффициентами вариации этих координат.

Числовые характеристики модельных смесей для расчетов, представленные в табл. 1, были получены при следующих исходных данных:  $A = 0.15$ ,  $X_T = 6.7236$ ,  $X_N = 0.057$ .

Статистические веса точек по оси  $R$  были рассчитаны в соответствии с законом накопления дисперсий с учетом погрешностей двойного изотопного разбавления (Мельников, Горохов, 1976а). Использовались следующие соотношения:

$$w(R) = \frac{1}{\sigma^2(R)} = \frac{1}{R^4 X_M^2 v^2(X_M)}, \quad (9)$$

$$v^2(X_M) = \frac{Z_M^2}{(Z_M + EX_M)^2} [v^2(x) + v^2(z) + 4v^2(q)], \quad (10)$$

$$E = -0.757, F = 8.418, v(x) = v(z) = v(q) = 0.0004,$$

где  $\sigma$  - стандартное отклонение,  $v$  - коэффициент вариации,  $x$ ,  $z$ ,  $q$  - ионные токи изотопов  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  и  $^{86}\text{Sr}$  соответственно. Статистические веса точек по оси  $D$  вычислялись по формуле

$$w(D) = \frac{1}{2\sigma_d^2(1+D^2)}, \quad (11)$$

выведенной для случая взвешивания растворов в разных сосудах. Полагалось, что  $\alpha_T = 5$  г и стандартное отклонение взвешивания  $\sigma_d = 0.0002$  г. Вычисленные статистические веса координат модельных смесей приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что при увеличении  $X_M$  статистические веса точек возрастают по крайней мере до  $X_M = 3.5$ , поэтому для сравнения был выбран вариант, в котором анализируются три смеси с  $j = I$  и три с  $j = VI$ . Сводка всех просчитанных вариантов вместе с результатами вычислений дана в табл. 3, графически результаты вычислений показаны на рис. 2.

Результаты вычислений вариантов 2 и 3 указывают на полезность смещения центра тяжести точек к началу координат (рис. 2, а), хотя выигрыш в коэффициенте вариации  $v(A)$  свободного члена

Т а б л и ц а 1

Характеристика модельных смесей

j	$X_M$	$R_j$	$D_j$		
			(B = 5.0)	(B = 7.5)	(B = 10.0)
I	0.6	1.84162	0.338324	0.225549	0.169162
II	1.5	0.69300	0.108600	0.072400	0.054300
III	2.0	0.51467	0.072934	0.048623	0.036467
IV	2.5	0.40933	0.051866	0.034577	0.025933
V	3.0	0.33979	0.037958	0.025305	0.018979
VI	3.5	0.29044	0.028088	0.018725	0.014044

Т а б л и ц а 2

Статистические веса координат модельных смесей

j	$w(R_j)$	$w(D_j)$		
		(B = 5.0)	(B = 7.5)	(B = 10.0)
I	223657	280404000	288643000	303806000
II	1429953	308857000	310870000	311581000
III	2261412	310846000	311763000	312085000
IV	2994339	311662000	312126000	312290000
V	3454236	312050000	312300000	312387000
VI	3495100	312254000	312390000	312438000

$A$  уравнения (2) составляет всего 0.03%. Варианты 4 и 5 вместе с вариантом 1 (рис. 2, б) демонстрируют естественный выигрыш в точности при увеличении числа анализируемых смесей. Варианты 6–9 вычислены для определения влияния положений верхней и нижней точек в координатах  $R - D$  на точность определения  $A$ . Очевидно, что эти варианты проигрывают по сравнению с первым (рис. 2, в, г). Наконец, варианты 10 и 11 позволяют выяснить, что для улучшения точности нахождения  $A$  следует уменьшить величину  $B$ , т. е. концентрацию используемого раствора соли природного стронция (рис. 2, д).

Таким образом, выбранный вариант сравнения является оптимальным по двум из рассмотренных пяти факторов. Оптимизируя оставшиеся три – количество точек, центр их тяжести и величину  $B$ , получим вариант 12. Коэффициент вариации  $v(A)$  составляет здесь менее трех четвертей от  $v(A)$  варианта сравнения, что является уже довольно существенным прогрессом. Следует отметить к тому же, что вариант сравнения был выбран после вычисления статистических весов точек, а первоначально предполагалось исполь-

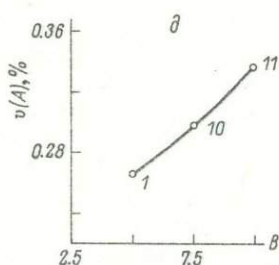
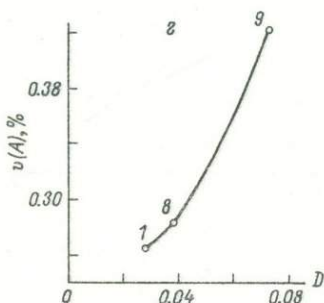
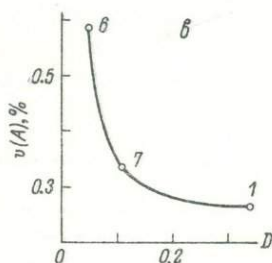
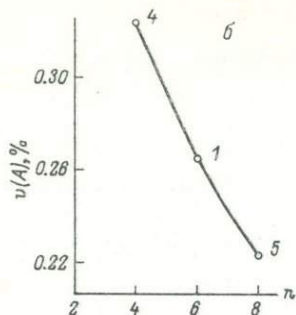
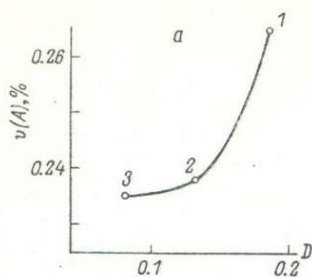


Рис. 2. Зависимости коэффициента вариации  $v(A)$  от: а) абсциссы центра тяжести экспериментальных точек, б) количества  $n$  точек, в) абсциссы верхней точки, г) абсциссы нижней точки, д) величины  $B$ .

Цифры около точек означают номер варианта по табл. 3.

зывать для сравнения вариант 9, который проигрывает варианту 12 по точности уже вдвое.

**Заключение.** Исследование метода конечных точек с помощью полиномиального метода наименьших квадратов позволило за счет внутренних ресурсов метода конечных точек заметно уменьшить неопределенность получаемого им результата. Полиномиальный метод наименьших квадратов может, по-видимому, оказать существенную помощь при исследовании и оптимизации методик, для которых конечной или промежуточной целью является получение коэффициентов регрессии одной экспериментально определяемой величины по другой.

Автор весьма признателен Г.С. Цугулиевой за большую помощь в производстве вычислений, а также Ю.Л. Ронкину, предоставившему программу для них.

Т а б л и ц а 3

Просчитанные варианты и результаты вычислений

Номер варианта	$B$	Содержание варианта		Коэффициент вариации $v(A)$ , %
1	5,0	3 - I	3 - VI	0,265
2	5,0	2 - I	4 - VI	0,238
3	5,0	1 - I	5 - VI	0,235
4	5,0	2 - I	2 - VI	0,325
5	5,0	4 - I	4 - VI	0,223
6	5,0	3 - IY	3 - VI	0,586
7	5,0	3 - II	3 - VI	0,336
8	5,0	3 - I	3 - V	0,283
9	5,0	3 - I	3 - III	0,421
10	7,5	3 - I	3 - VI	0,297
11	10,0	3 - I	3 - VI	0,335
12	2,5	3 - I	3 - VI	0,193

П р и м е ч а н и е. Римскими цифрами обозначены номера смесей по табл. 1, арабскими указаны количества их в данном варианте.

## Л и т е р а т у р а

М е л ь н и к о в Н.Н., Г о р о х о в И.М. Учет дискриминационных эффектов при изотопном анализе индикаторного стронция. - В кн.: Методические исследования в области абсолютной геохронологии. Третий методический симпозиум. Тезисы докладов, М., 1976 а, с. 52-54.

М е л ь н и к о в Н.Н., Г о р о х о в И.М. Метод двойного изотопного разбавления. II. Погрешности при анализе стронция в геологических материалах. - В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л., 1976 б, с. 235-243.

Ш у к о л ю к о в Ю.А., Г о р о х о в И.М., Л е в ч е н к о в О.А. Графические методы изотопной геологии. М., 1974. 208 с.

В o e l r i j k N.I.A.M. A general formula for "double" isotope dilution analysis. - Chem. Geol., 1968, v. 3, N 4, p. 223-225.

H o f m a n n A. Fractionation corrections for mixed isotope spikes of strontium, potassium, lead. - Earth Planet. Sci. Letters, 1971, v. 10, N 4, p. 397-403.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ В ТОНКИХ СЛОЯХ

В практике геохронологических исследований рубидий-стронциевым методом нередко возникает необходимость в измерении рентгеноспектральным методом концентраций рубидия и стронция в пробах, вес которых составляет десятки или первые сотни миллиграмм. Анализ в тонких слоях сопряжен с рядом трудностей, существенно сказывающихся на чувствительности, а также на точности и правдивости результатов. В особенной степени это относится к порошковым пробам, которые используются в рубидий-стронциевой геохронологии. В литературе имеются примеры определений концентраций элементов в тонких слоях порошковых проб; обзор этих исследований приведен в монографии Н.Ф. Лосева (1969). К сожалению, описанные методики основаны на приемах, не позволяющих использовать анализируемый материал для дальнейшей работы, что требуется в рассматриваемом случае.

Основная трудность при анализе элементов в тонких слоях заключается в подготовке проб. В случае использования внешнего стандарта, а этот метод дает наилучшие результаты, анализируемые пробы должны иметь одинаковую толщину. Кроме того, порошок должен быть тщательно растерт, так как влияние крупности зерен в случае тонких слоев особенно велико.

Подготовка проб велась двумя способами. При первом способе путем взвешивания бралось определенное количество каждой пробы. Из борной кислоты с помощью специальной прессформы готовились диски с цилиндрическим углублением. Диаметр дисков составлял 40 мм, диаметр углубления — 20 мм. Высота углубления подбиралась таким образом, чтобы взвешенное количество пробы целиком заполняло углубление. С помощью шпателя поверхность порошка выравнивалась, что обеспечивало одинаковую высоту слоя излучателя по всей площади углубления. Затем диск помещался в прессформу и прессовался вместе с порошком. Давление и время прессования подбирались таким образом, чтобы получаемые таблетки были достаточно прочными. Очевидно, что этот способ применим только к пробам сходного химического состава, удельный вес которых близок. Если составы проб различаются, необходимо вводить поправку в количество анализируемого материала с тем, чтобы толщина слоя излучателя оставалась постоянной.

Т а б л и ц а 1

Сравнение коэффициентов вариаций интенсивностей линий  $K_{\alpha}Sr$  при различных способах приготовления проб и количествах материала

Способ приготовления пробы	Вес пробы, г	$v_{\text{общ}}$	$v_{\text{пр}}$	$v_{\text{общ}} - v_{\text{пр}}$
Таблетки, пресованные с борной кислотой	0,15	3,0	0,9	2,1
	0,5	2,2	0,9	1,3
	5,8	1,3	1,2	0,1
Металлические диски с углублением для пробы	$\sim 0,15$	1,9	1,2	0,7

При втором способе подготовки проб анализируемый материал помещался в выточенное в алюминиевом диске углубление такого же диаметра, как и в первом случае. Проба предварительно не взвешивалась. Затем с помощью шпателя порошок уплотнялся, и его поверхность выравнивалась заподлицо с поверхностью алюминиевого диска. Этот способ обеспечивал одинаковую толщину слоя независимо от удельного веса пробы.

Выбор лучшего из этих двух способов подготовки проб был проведен путем сравнения коэффициентов вариаций интенсивностей  $K_{\alpha}$  линий стронция (табл. 1). Измерения проводились на рентгеноспектральном анализаторе  $VRA = 2$ . Использовались рентгеновская трубка с молибденовым анодом и кристалл  $LiF (200)$ . На трубку подавался анодный ток 40 мА и напряжение 40 кВ. Напряжение на сцинтилляционном счетчике составляло 980 В. Ширина окна - 20 В, начальный порог дискриминации - около 40 В. Время одного измерения составляло 10 с.

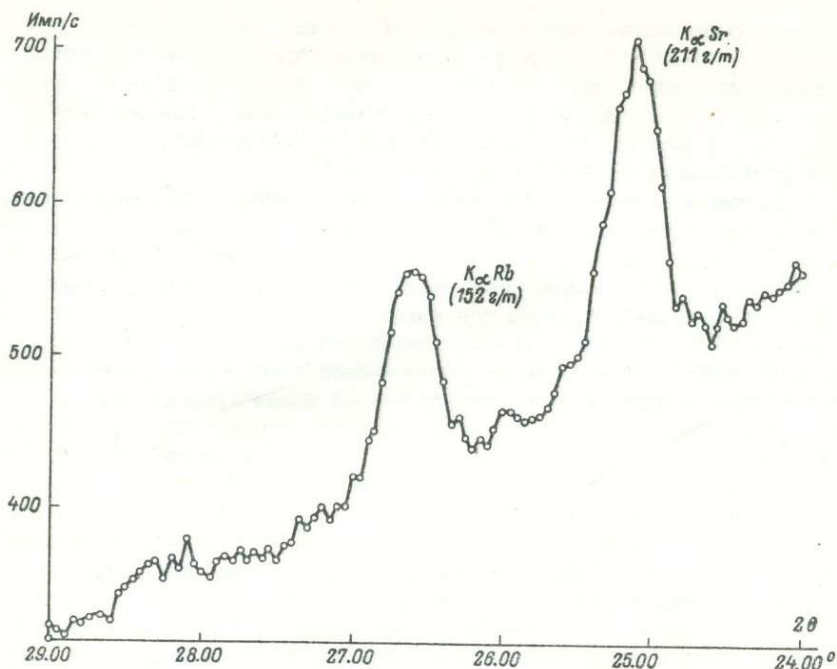
Методика измерений заключалась в следующем. Было приготовлено 5 излучателей в виде таблеток и 5 в виде металлических дисков. Все излучатели готовились из одной пробы. Количество материала в первом случае взвешивалось и составляло 150 мг, во втором - определялось толщиной слоя, которая подбиралась так, чтобы вес требуемого материала был близок к 150 мг. Затем последовательно определялись интенсивности линий  $K_{\alpha}Sr$  в излучателях той и другой серии. Обработка полученных результатов позволила оценить как общий коэффициент вариаций ( $v_{\text{общ}}$ ), так и коэффициент вариаций, связанных с нестабильностью работы прибора и статистической природой рентгеновского излучения ( $v_{\text{пр}}$ ). Очевидно, что по разнице их значений можно судить о вкладе в общую ошибку измерения ошибки, связанной с подготовкой проб. Как можно видеть в табл. 1, способ приготовления излучателей с помощью металлических дисков дает лучшие результаты.

Т а б л и ц а 2

Оценка правильности измерения содержания рубидия и стронция

Номер пробы	Rb			Sr			Rb - Sr		
	рентгено-спектральный метод	изотопное разбавление	разница, %	рентгено-спектральный метод	изотопное разбавление	разница, %	рентгено-спектральный метод	изотопное разбавление	разница, %
XXXIII-Pr	136	146	6,8	97	113	14,2	1,402	1,292	8,5
XXXI -Pr	232	250	7,2	128	140	8,6	1,813	1,786	1,5
II-Pr	154	152	1,3	206	211	2,4	0,748	0,720	3,7
225/68-Pr	87	107	18,7	215	241	10,8	0,405	0,444	8,8
824 а Со	153	156	1,9	112	109	2,8	1,366	1,431	4,5
259 Со	188	193	2,6	109	107	1,9	1,725	1,803	4,4
12 Бм	158	148	6,8	335	311	7,7	0,472	0,475	0,6
18 Бм	139	139	0	219	211	3,8	0,635	0,658	3,6
43 Бм	146	141	3,5	308	289	6,6	0,474	0,488	2,9
52 Бм	106	118	10,2	230	253	9,1	0,461	0,466	1,2

П р и м е ч а н и е. Содержания рубидия и стронция даны в г/т. Измерения методом изотопного разбавления выполнены в ИГД АН СССР под руководством И.М. Горохова.



Пошаговая запись спектра пробы II-Пр. Вес пробы 50 мг.

В этой же таблице приведены данные, которые показывают, что увеличение количества анализируемого материала до 500 мг в случае прессованных таблеток несколько улучшает результат, хотя он и остается хуже, чем для металлических дисков с меньшим весом проб. В случае перехода к толстым насыщенным слоям (вес пробы около 5 г), ошибка, связанная с пробоподготовкой, резко снижается.

Таким образом, из рассмотрения этих данных очевидно, что в случае анализа в тонких слоях предпочтительнее метод приготовления излучателей с помощью алюминиевых дисков.

Для оценки правильности измерений в пробах, подготовленных для анализа таким способом, было проанализировано 10 проб, содержания рубидия и стронция в которых были ранее определены методом изотопного разбавления (табл. 2). Измерения велись по методике с использованием внешнего стандарта. Поправка на вещественный состав проб определялась по интенсивности некогерентного рассеивания. Фон измерялся по обе стороны от аналитической линии и усреднялся. Время измерения на каждой угловой позиции равнялось 10 с.

Как видно из табл. 2, средние значения различий и определений концентраций рубидия и стронция двумя методами составляют соответственно 6 и 7%, на отношении  $Rb/Sr$  - 4%. Пятикратное измерение одной пробы показало, что воспроизводимость результатов

как на содержании элементов, так и на их отношении составляет 2-3%. Эти результаты являются вполне удовлетворительными как для отбора проб при изохронном датировании, так и для получения оптимальных изотопных отношений в смеси образца и индикатора при применении метода изотопного разбавления.

С помощью металлических дисков были приготовлены излучатели, навеска для которых была еще меньше — около 50 мг. Пошаговая запись спектра (см. рисунок) показала, что и в этом случае имеет место как хорошее разрешение линий, так и значительное превышение интенсивностей линий над фоном. Эти данные позволяют предполагать, что с помощью предложенной методики подготовки и измерения проб, а также увеличения времени измерений удовлетворительные результаты могут быть получены и для проб значительно меньшего веса.

#### Л и т е р а т у р а

Л о с е в Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., 1969. 336 с.

В.Н. Топорский, А.Ю. Воскресенский,  
Т.Б. Дьякова

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ  
РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА  
ДЛЯ ВЫСОКОТОЧНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ  
ПРИ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Количественные определения содержаний рубидия и стронция в горных породах и минералах при определении их возраста рубидий-стронциевым методом в настоящее время производится методом изотопного разбавления (МИР). Метод позволяет определить перечисленные элементы с относительной среднеквадратической погрешностью 0,5–1%. Систематические межлабораторные расхождения при этом не превышают 1–2% относительных. Однако МИР трудоемок и малопроизводителен, что ограничивает применение рубидий-стронциевого метода при геохронологических исследованиях. Поэтому исследователи, работающие в рассматриваемой области геохронологии, ведут поиски более производительного метода, который обеспечил бы определение рубидия и стронция с необходимой точностью.

Некоторыми зарубежными исследователями для определения рубидий-стронциевого отношения был применен рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА). Погрешность определения составила 0,5–1,2%. Точность определения содержаний рубидия и стронция из-за трудности учета химического состава исследуемых пород оказались ниже и составила 3–5% (Chappell *et al.*, 1969; Fairbairn, Hurley, 1971; Pankhurst, O'Nions, 1973).

В СССР одним из первых РФА для рассматриваемых целей был использован И.Н. Крыловым. Погрешность определения рубидий-стронциевого отношения составила 1,1–1,5% (Крылов, 1974, 1979).

В настоящее время в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе при определении в горных породах элементов-примесей широкое распространение получил способ стандарта – фона с использованием в качестве внутреннего стандарта некогерентно рассеянного характеристического излучения анода рентгеновской трубки. Нами была сделана попытка применить указанный способ анализа для получения высокоточных данных о содержании рубидия и стронция в горных породах.

Исследования велись на коротковолновом рентгеновском спектрометре ФРС-2, работающем по схеме Кошуа. Источником первичных рентгеновских лучей служила рентгеновская трубка с молибденовым зеркалом анода. Режим работы трубки: высокое напряжение 50 кВ, ток 60 мА.

В качестве аналитических линий были выбраны  $RbK\alpha_1$ –

и  $SrK\alpha_1$ -линии, длины волн которых составляют 0,0926 и 0,0875 нм соответственно.

Для снижения предела обнаружения рассматриваемых элементов первичное излучение фильтровалось алюминиевой пластинкой толщиной 0,5 мм. Кристаллы-анализаторы кварца (10 $\bar{1}$ 0) при этом были заменены более светосильными и обладающими лучшей разрешающей способностью кристаллами кварца с отражающей плоскостью (10 $\bar{1}$ 1). Регистрация некогерентно рассеянной  $MoK\alpha$ -линии и аналитических линий рубидия и стронция осуществлялась в дифференциальном режиме амплитудного дифференциального дискриминатора.

Указанные условия анализа позволили получить предел обнаружения рубидия и стронция в силикатных горных породах  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $3 \cdot 10^{-4}\%$  соответственно.

Расчет содержаний производился по формуле

$$C_x = C_0 \cdot \frac{n_{HK}^{CO} - \Delta n_{HK}}{n_i^{CO} - n_{\Phi}^{CO}} \cdot \frac{n_i^{PR} - n_{\Phi}^{PR} - \Delta n_{\Phi}^{PR}}{n_{HK}^{PR} - \Delta n_{HK}^{PR}}, \quad (1)$$

где  $C_0$  - содержание рубидия или стронция в стандартном образце (CO);  $n_{HK}^{CO}$ ,  $n_{HK}^{PR}$  - скорости счета некогерентно рассеянной  $MoK\alpha$ -линии, зарегистрированные от CO и исследуемой пробы соответственно;  $n_i^{CO}$ ,  $n_i^{PR}$  - скорости счета аналитической линии определяемого элемента в CO и анализируемой пробе соответственно;  $\Delta n_{HK}$  - поправка в скорость счета некогерентного рассеяния, обусловленная рассеянием первичного излучения деталями спектрометра (Бахтиаров и др., 1974);

$\Delta n_{\Phi}^{PR}$  - поправка в фон, обусловленная диффузным рассеянием кристаллом-анализатором флуоресцентных линий K-серии стронция, рубидия, иттрия, циркония и L-серии тория, урана, свинца (Бахтиаров и др., 1977; Столяров, Топорский, 1979);  $n_{\Phi}^{CO}$ ,  $n_{\Phi}^{PR}$  - фон на месте аналитической линии определяемого элемента от CO и исследуемой пробы. Фон рассчитывается по скорости счета некогерентно рассеянной  $MoK\alpha$ -линии по графику  $n_{\Phi} = f(n_{HK})$ , получаемому с помощью веществ, не содержащих определяемых элементов (триоксид железа, диоксид кремния, смесь триоксида железа и диоксида кремния, борная кислота, смесь борной кислоты с диоксидом кремния). График, построенный по результатам измерения  $n_{HK}$  и  $n_{\Phi}$  на месте аналитической линии определяемого элемента от перечисленных препаратов, аппроксимируется уравнением прямой ( $y = ax + b$ ), не проходящей через начало координат (Ленин, Сериков, 1977).

Описанный способ учета фона позволяет получать результаты рентгеноспектральных определений с высокой точностью, если содержания рубидия и стронция в пробе выше 0,004%, а суммарное содержание мешающих элементов не превышает 0,5%. Определение содержаний рубидия и стронция ниже 0,004% потребовало применения более точного способа нахождения фона.

В области длин волн рассеянного тормозного излучения, где расположены аналитические линии рубидия и стронция, на участке  $\sim 0,0002$  нм интенсивность фона можно считать постоянной. Это позволяет рассчитать фон под аналитической линией по результатам измерения скорости счета аналитической линии в максимуме ( $\lambda_0$ ) и на месте  $\lambda' = \lambda_0 - 0,0002$  нм по следующей формуле:

$$n_{\Phi}^{np} = \frac{\alpha n_i^{np} \lambda' - n_i^{np} \lambda_0}{\alpha - 1}, \quad (2)$$

где  $n_i^{np} \lambda_0$  — скорость счета аналитической линии в максимуме, зарегистрированная от пробы;  $n_i^{np} \lambda'$  — скорость счета, зарегистрированная от пробы на месте  $\lambda' = \lambda_0 - 0,0002$  нм;  $\alpha$  — коэффициент, определяемый с помощью стандартного образца и рассчитываемый по формуле

$$\alpha = \frac{n_i^{CO} \lambda_0 - n_{\Phi}^{CO}}{n_i^{CO} \lambda' - n_{\Phi}^{CO}}, \quad (3)$$

где  $n_i^{CO} \lambda_0$ ,  $n_i^{CO} \lambda'$  — скорости счета от СО, зарегистрированные на месте  $\lambda_0$  и  $\lambda'$ . Фон ( $n_{\Phi}^{CO}$ ) для СО рассчитывается по скорости счета некогерентно рассеянной  $MoK\alpha$ -линии.

Рассмотренный способ определения фона требует применения больших экспозиций, что значительно увеличивает продолжительность анализа. Поэтому его целесообразно использовать совместно с расчетом фона по скорости счета некогерентно рассеянной  $MoK\alpha$ -линии. Разность фонов измеренного и рассчитанного по величине  $n_{нк}$  дает поправку в фон рассчитанный.

Так как определение содержаний рубидия и стронция выполнялось отдельными независимыми циклами, полученная поправка в фон рассчитанный принималась постоянной для всех циклов.

Воспроизводимость рядовых рентгеноспектральных определений содержаний рассматриваемых элементов, значительно превышающих предел обнаружения, составляет  $\sim 3\%$  относительных. Главными компонентами рассматриваемой погрешности ( $\delta_{общ}$ ) являются: статистическая погрешность ( $\delta_{ст}$ ), аппаратная погрешность ( $\delta_{\alpha}$ ), погрешность изготовления вторичных излучателей и установки их в спектрометр ( $\delta_{ви}$ ).  $\delta_{общ}^2 = \delta_{ст}^2 + \delta_{\alpha}^2 + \delta_{ви}^2$ .

С помощью дисперсионного анализа погрешностей установлено, что  $\delta_{ви} = 0,5\%$ . Нестабильность работы спектрометра в течение часа составляет  $0,5\%$ .

Уровень выявленных погрешностей показывает, что величины рассмотренных погрешностей необходимо снизить в 2–4 раза. Для снижения  $\delta_{ви}$  в два раза из каждой пробы необходимо готовить четыре излучателя. Для уменьшения  $\delta_{\alpha}$  в 3–4 раза время измерения интенсивностей аналитических линий не должно быть более 30–40 мин. Число параллельных измерений анализируемой пробы и используемого СО должно быть не менее 4. При этом статисти-



ческая погрешность измерений аналитической линии внутреннего стандарта не должна превышать  $\delta_{CT} = \sqrt{\delta_{\text{Общ}}^2 - \delta_{\text{ВМ}}^2 - \delta_{\alpha}^2} \approx 0.4\%$ .

Для оценки оптимальной экспозиции измерений с заданной величиной  $\delta_{CT}$  с помощью уравнений математической статистики получены следующие формулы:

$$t n_{\text{НК}}^{\text{ПР}} = \frac{1}{\sqrt{n_{\text{НК}}^{\text{ПР}}}} \cdot \frac{1}{\delta_{CT}^2 \sqrt{P}}, \quad (4)$$

$$t n_i^{\text{ПР}} = \frac{\sqrt{n_i^{\text{ПР}}}}{n_i^{\text{ПР}} - n_{\Phi}^{\text{ПР}}} \cdot \frac{1}{\delta_{CT}^2 \sqrt{P}}, \quad (5)$$

$$P = \left( \frac{1}{\sqrt{n_{\text{НК}}^{\text{ПР}}}} + \frac{1}{\sqrt{n_{\text{НК}}^{\text{СО}}}} + \frac{\sqrt{n_i^{\text{ПР}}}}{n_i^{\text{ПР}} - n_{\Phi}^{\text{ПР}}} + \frac{\sqrt{n_i^{\text{СО}}}}{n_i^{\text{СО}} - n_{\Phi}^{\text{СО}}} \right)^{-2}, \quad (6)$$

где  $t n_{\text{НК}}^{\text{ПР}}$ ,  $t n_i^{\text{ПР}}$  - время измерения некогерентно рассеянной  $\text{MoK}\alpha$ -линии и аналитической линии определяемого элемента соответственно. Остальные обозначения расшифрованы по формуле (1).

Практический интерес представляет оценка минимальных содержаний рут依дия и стронция, которые целесообразно определять на используемом приборе с требуемой погрешностью. Для их оценки получено следующее выражение:

$$C = \frac{C_{\text{СО}} \delta n_{\Phi}}{\sqrt{C_{\text{СО}}^2 \eta^2 (\delta_{\text{Общ}}^2 - \delta_{\text{СТ}}^2) - \delta^2 n_{\Phi}}}, \quad (7)$$

где  $\eta$  - концентрационная чувствительность;  $\delta n_{\Phi}$  - абсолютная погрешность определения фона, которая рассчитывается по результатам измерения фона на веществах, не содержащих рут依дия и стронция.

Расчет по формуле (7) показал, что на спектрометре ФРС-2 с требуемой воспроизводимостью целесообразно определять содержания рут依дия и стронция не ниже  $1-1,5 \cdot 10^{-3}\%$ .

В результате проведенных исследований по выбору оптимальных условий высокоточных рентгеноспектральных определений содержания рут依дия и стронция была предложена и использовалась следующая схема анализа.

1. Из каждой пробы, предварительно измельченной до 300 меш, готовили 3-4 вторичных излучателя набивкой порошка пробы в алюминиевые кюветы (в наших условиях это алюминиевые кюветы диаметром 20 мм, высотой 4 мм).

2. Из СО готовили 4 вторичных излучателя.

3. Производили предварительный анализ пробы. Для этого с экспозицией 10 с измеряли интенсивности некогерентно рассеянной  $\text{MoK}\alpha$ -линии и аналитических линий рут依дия, стронция, а также

урана, тория, свинца, иттрия, циркония, присутствие в пробах которых может привести к появлению диффузной составляющей фона.

4. По формуле (4, 5) рассчитывали оптимальные экспозиции измерения интенсивности аналитических линий рубидия, стронция и линии внутреннего стандарта в пробе и стандартном образце.

5. Для каждой пробы выбирали способ нахождения фона на месте аналитических линий рубидия и стронция. Если содержание последних в пробе ниже 0,004 %, то производили дополнительные определения величины фона рядом с аналитическими линиями ( $\lambda' = \lambda_0 - 0,0002$ ), по результатам которых определяли поправку в фон, рассчитанный по  $n_{НК}$ . Если содержания рубидия и стронция в пробе превышали 0,004 %, то величину фона рассчитывали по интенсивности некогерентно рассеянной  $MoK\alpha$ -линии. При необходимости (содержание сопутствующих элементов-примесей более 0,5 %) в рассчитанный фон вводили поправки по данным предварительного анализа способом, предложенным в работе К.П. Столярова, В.Н. Топорского (1979).

6. Производили высокоточный анализ пробы, состоящий из четырех равных и независимых циклов. В каждом цикле измерения выполняли в следующей последовательности: первые кюветы  $CO$ , пробы и одного фонового излучателя. В той же последовательности измеряли вторые кюветы  $CO$ , пробы и другого фонового излучателя, затем третьи кюветы и следующий фоновый излучатель, четвертые кюветы и фоновый излучатель. Экспозиции измерений аналитических линий рубидия, стронция и линии внутреннего стандарта, рассчитанные по формуле (4, 5), распределяли по числу излучателей и циклов.

7. По интенсивности некогерентно рассеянной  $MoK\alpha$ -линии рассчитывали фон для  $CO$  и анализируемой пробы. При необходимости указанными выше способами определяли поправки в фон.

8. В каждом цикле измерений по средним значениям интенсивностей аналитических линий рассчитывали содержания рубидия и стронция. Затем усредняли результаты анализа по всем четырем циклам. Полученные данные использовались для расчета рубидий-стронциевого отношения.

Расчет и оценка воспроизводимости и правильности рентгено-спектральных данных, получаемых предложенным высокоточным способом РФА, осуществлялись по результатам определений содержаний рубидия, стронция и рубидий-стронциевого отношения в образцах лейкократовых гранитов Синьского массива, щелочных кварцевых сиенитов Малокуналейского массива и образцах ИГД АН СССР, которые были предоставлены для наших исследований И.Н. Крыловым. Все образцы были предварительно исследованы масс-спектрометрическими методами в отделе изотопных методов ВСЕГЕИ (Шергина Ю.П., Лебедев П.Б.) и ИГД АН СССР (Горохов И.М.).

Воспроизводимость результатов анализа, рассчитанная по данным независимых циклов, составила для определений рубидия 0,4 %, стронция - 0,5 %, рубидий-стронциевого отношения - 0,6 %.

Сопоставление результатов определения рубидия, стронция и рубидий-стронциевого отношения, полученных методом изотопного разбавления и рентгеноспектральным методом

Номер пробы	$C_{Rb}, n \cdot 10^{-3}\%$		$C_{Sr}, n \cdot 10^{-3}\%$		$C_{Rb} / C_{Sr}$	
	МИР	РФА	МИР	РФА	МИР	РФА
259	19.27	19.62	10.67	10.71	1.81	1.83
224 а	15.57	15.90	10.90	11.02	1.43	1.44
333	18.24	18.15	17.63	17.65	1.04	1.03
XXXIII	14.60	14.93	11.34	11.55	1.29	1.29
81 б	27.17	26.90	20.41	20.73	1.33	1.30
82	29.07	28.86	18.81	18.79	1.55	1.54
81 а	25.08	25.11	11.23	11.25	2.23	2.23
74 д	23.36	22.74	27.02	27.01	0.86	0.84
К-333 б	10.63	10.80	4.56	4.52	2.33	2.39
126	9.40	9.32	2.15	2.11	4.37	4.41
К-346 в	8.57	8.54	1.02	1.01	8.40	8.46
К-338 е	5.21	5.22	42.12	42.30	0.12	0.12
К-337	6.98	7.13	1.56	1.57	4.47	4.54

В приведенной таблице сопоставлены результаты определений рубидия, стронция и рубидий-стронциевого отношения методами рентгеноспектральным и изотопного разбавления. При оценке систематических погрешностей в результатах сопоставляемых методов анализа принято, что сравниваемые методы равнозначны.

Оценка зависимости систематических погрешностей осуществлялась с помощью  $t$ -критерия Стьюдента. Значимых систематических расхождений между результатами сравниваемых методов не обнаружено.

По данным масс-спектрометрических и рентгеноспектральных определений был рассчитан возраст пород, слагающих Синьский и Малокуналейский массивы. Возраст горных пород Синьского массива, определенный по данным масс-спектрометрического метода, составил  $297 \pm 11$  млн. лет при первичном отношении  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7112 \pm 0.0006$ . По данным РФА возраст тех же пород составляет  $307 \pm 17$  млн. лет при первичном отношении  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7106 \pm 0.001$ .

Возраст щелочных сиенитов Малокуналейского массива по данным масс-спектрометрического и рентгеноспектрального методов анализа составляет  $233 \pm 5$  и  $230 \pm 4$  млн. лет соответственно. Первичное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  равно соответственно  $0.7019 \pm 0.001$  и  $0.7019 \pm 0.0009$ .

Достигнутая точность рентгеноспектральных определений содержания рубидия и стронция в пределах  $1.5 \cdot 10^{-3} - 0.2\%$  и рубидий-стронциевого отношения отвечает требованиям, предъявляемым к аналитическим данным при геохронологических исследованиях, и

РФА может успешно использоваться в комплексе с масс-спектрометрическими методами при определении возраста горных пород рубидий-стронциевым изохронным методом.

## Л и т е р а т у р а

Бахтиаров А.В., Николаев В.П., Межевнич А.Н. Исследование применимости способа стандарта-фона при определении тяжелых элементов в легких средах рентгеноспектральным флуоресцентным методом. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 13. Л., 1974, с. 140-152.

Бахтиаров А.В., Блохин М.А., Мейер В.А. Исследование фона коротковолнового спектрометра по Кошуа с использованием ППД высокого разрешения. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 19. Л., 1977, с. 118-133.

Крылов И.Н. Применение рентгеноспектрального метода для определения рубидия и стронция в горных породах. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., 1974, с. 207-218.

Крылов И.Н. Применение рентгеноспектрального метода для точного количественного определения рубидиево-стронциевого отношения при изохронном датировании. - В кн.: Изотопные методы измерения возраста в геологии. М., 1979, с. 125-131.

Ленин С.С., Сериков И.В. Об одном способе определения фона при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе геологических проб. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. VII. Л., 1970, с. 172-178.

Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. Под ред. Г.В. Остроумова. М., 1979, с. 23-116.

Столяров К.П., Топорский В.Н. Некоторые особенности применения способа стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния при анализе горных пород. - В кн.: Физико-химические методы анализа (межвузовский сборник). Горький, 1979, с. 59-61.

Chappell B.W., Compston W., Arriens P.A., Vernon M.J. Rubidium and strontium determinations by X-ray fluorescence spectrometry and isotope dilution below the part per million level. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1969, vol. 33, p. 1002-1006.

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, vol. 35, p. 149-156.

Pankhurst R.J., O'Nions R.K. Determination of Rb/Sr and  $Sr^{87}/Sr^{86}$  ratios of some standard rocks and evaluation of X-ray fluorescence spectrometry in Rb-Sr geochemistry. - Chemical Geology, 1973, vol. 12, N 2, p. 127-136.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ  
И ИОННЫХ РАДИУСОВ ИЗОМОРФНЫХ ПРИМЕСЕЙ ГАФНИЯ,  
ТОРИЯ И УРАНА НА РАДИАЦИОННЫЕ ВОЗРАСТЫ ЦИРКОНОВ

Воздействие ионизирующих излучений на цирконы, как и на любые другие твердые тела, вызывает радиационные нарушения его кристаллической структуры, следствием которых являются изменения физико-химических свойств этого минерала. Степень радиационных нарушений кристаллической структуры циркона пропорциональна поглощенной дозе ионизирующего излучения — энергии ионизирующего излучения, поглощенной единицей массы вещества. Количественно степень радиационных нарушений кристаллической структуры можно определить по значениям параметра элементарной ячейки по оси  $C$  или площади (интенсивности) полосы поглощения  $620 \text{ см}^{-1}$  ИК-спектра циркона (Holland, Gottfried, 1955; Ахманова, Леонова, 1961; Краснобаев и др., 1975; Deliens e. a., 1977; Макеев, 1981).

При исследовании воздействия авторадии (продуктов радиоактивного распада примесей  $U$  и  $Th$ ) на кристаллическую структуру циркона в качестве меры дозы авторадии целесообразно использовать не поглощенную дозу ионизирующего излучения, а общее число  $\alpha$ -распадов  $U$  и  $Th$  в единице массы вещества. Выбор такой меры дозы авторадии объясняется тем, что нарушения кристаллической структуры обусловлены главным образом воздействием продуктов  $\alpha$ -распада  $U$  и  $Th$ . Очевидно, что доза авторадии циркона определяется концентрацией примесей  $U$  и  $Th$  и временем воздействия авторадии, т. е. радиационным возрастом циркона. Поэтому по измеренным значениям степени радиационных нарушений кристаллической структуры и концентрации  $U$  и  $Th$  можно определить радиационный возраст циркона.

В 1950-е годы были предложены различные приемы определения радиационных возрастов по значениям параметра элементарной ячейки по оси  $C$  (вместо сравнительно трудоемких расчетов параметра  $C$  чаще всего использовались только значения какого-либо угла рентгеновского отражения) и  $\alpha$ -активности цирконов (Holland, Kulp, 1950; Hurley, Fairbairn, 1955). Однако, как правило, радиационный возраст цирконов оказывался существенно заниженным по сравнению с результатами датирования изотопными методами (Fairbairn, Hurley, 1957; Юников, Овчинников, 1964). Поэтому указанные методы определения радиационного возраста цирконов не нашли применения в практике датирования.

Результаты исследований, полученные в последние годы, позволили объяснить физико-химическую природу занижения радиационного возраста и разработать новый прием датирования по значениям параметра элементарной ячейки по оси  $C$  и концентрации  $U$  в кристаллическом веществе цирконов (Макеев и др., 1980). Для выделения кристаллического вещества применялась обработка измельченных до размера частиц менее 6 мкм цирконов в концентрированной  $HF$ .

Используя линейную зависимость между параметрами элементарной ячейки  $C$  и дозой авторадииции  $D_C$  (Holland, Gottfried, 1955; Fairbairn, Hurley, 1957), по измеренным значениям  $C$  можно вычислить  $D_C$ , полученные цирконами с момента их кристаллизации или последней перекристаллизации, по формуле

$$D_C = (C - C_0) / k_{\text{и}}, \quad (1)$$

где  $D_C$  - доза авторадииции (в расп./г);  $C$  - измеренный параметр элементарной ячейки циркона (в нм);  $C_0$  - параметр элементарной ячейки ненарушенного авторадиицией циркона, равный 597.9 нм;  $k_{\text{и}}$  - угловой коэффициент, равный  $(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-18}$  нм·г/расп.

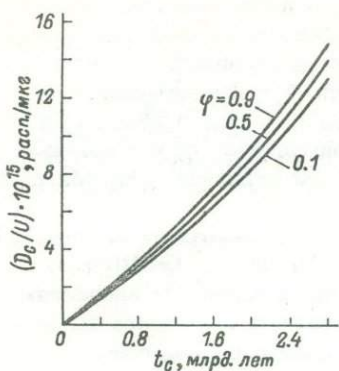
По вычисленным значениям  $D_C$  и концентрации  $U$  в цирконах можно графически определить их радиационный возраст по уравнению (Макеев и др., 1980)

$$\frac{D_C}{U} = 2.51 \cdot 10^{15} \left\{ 8 [\exp(\lambda_8 t_c) - 1] + 7\rho [\exp(\lambda_5 t_c) - 1] + 6\varphi [\exp(\lambda_2 t_c) - 1] \right\}, \quad (2)$$

где  $U$  - концентрация урана в цирконе (в мкг/г);  $\lambda_8, \lambda_5, \lambda_2$  - постоянные радиоактивного распада изотопов  $^{238}U$ ,  $^{235}U$  и  $^{232}Th$  соответственно;  $t_c$  - радиационный возраст циркона;  $\rho$  - атомная доля  $^{235}U$  в естественной смеси изотопов урана в настоящее время;  $\varphi$  - атомное отношение  $^{232}Th/^{238}U$  в цирконе. График зависимости  $D_C/U$  от  $t_c$  при различных  $\varphi$  представлен на рисунке.

Оказалось, что значительное занижение радиационного возраста, определенного по необработанным в  $HF$  цирконам, по сравнению с возрастными данными изотопных методов датирования, обусловлено присутствием в этих минералах рентгеноаморфного (метамиктного) вещества с концентрациями  $U$  и  $Th$ , в несколько раз превышающими концентрации этих элементов в кристаллическом веществе.

Однако присутствие в исследуемых цирконах рентгеноаморфного вещества является не единственной причиной искажения радиационных возрастов. Другой возможной причиной искажения радиационных возрастов цирконов может быть влияние концентрации и радиусов ионов-примесей, изоморфно входящих в кристаллическую структуру этого минерала. Изучению этого вопроса и посвящается данная работа.



Зависимость отношения  $D_c/U$  от радиационного возраста цирконов  $t_c$  (Макеев и др., 1980).

Изоморфное замещение атомов сопровождается образованием точечных дефектов в кристаллах: вакансий в узлах решетки и (или) междуузельных атомов. Количество смещенных ионов вокруг примеси и соответственно изменение параметров элементарной ячейки пропорциональны разности размеров ионов-примесей и иона-хозяина, а также концентраций примесей. В нашем случае интерес представляет оценка влияния концентрации и радиусов ионов-примесей на параметр элементарной ячейки циркона по оси  $c$ , так как по изменению этого параметра производится определение радиационного возраста.

По имеющимся в настоящее время экспериментальным данным влияние концентрации и радиусов ионов-примесей на величину параметра  $c$  циркона можно оценить только для изовалентных примесей:  $Hf$ ,  $U$  и  $Th$ . Параметры элементарных ячеек синтетических гафнона ( $HfSiO_4$ ), коффинита ( $USiO_4$ ) и торита ( $ThSiO_4$ ) представлены в таблице.

Как отмечено выше, между  $c$  и  $D_c$  в цирконах существует линейная зависимость (Holland, Gottfried, 1955; Fairbairn, Hurley, 1957)

$$c = c_0 + k_{и} D_c. \quad (3)$$

В выражении (3) используются те же обозначения и величины, что и в выражении (1). Зависимость (3) наблюдается только при условии, что  $0 \leq D_c \leq 3 \cdot 10^{18}$  расп./г. Зависимость (3) получена по цирконам с о-ва Шри Ланка с возрастом  $t_c = 0.56$  млрд. лет и отношением  $\varphi = 0.11$ .

Предположим, что влияние изовалентных примесей  $Hf$ ,  $U$  и  $Th$  подчиняется правилу Вегарда:

$$x_{см} = \sum_{i=1}^n f_i x_i, \quad (4)$$

где  $x_{см}$  — параметр элементарной ячейки изоморфной смеси;  $x_i$  — тот же параметр компонента  $i$  смеси;  $f_i$  — молекулярная доля компонента  $i$  в смеси.

В цирконах о-ва Шри Ланка при  $D_c \leq 3 \cdot 10^{18}$  расп./г концентрация  $Hf$  составляет  $0.6 \pm 0.2\%$  (Holland, Gottfried, 1955). Параметр ячейки  $c_{см}$  изоморфной смеси циркона (99%) и гафнона (1%) уменьшается всего на 0.01 нм по сравнению с параметром

Параметры элементарных ячеек  $\alpha$  и  $C$  гафнона, коффинита и торита

Соединение	$\alpha$ , нм	$C$ , нм	Литературный источник
Гафнон	$658.1 \pm 0.5$	$596.7 \pm 0.5$	Durif, 1961
Коффинит	$699.4 \pm 0.5$	$626.3 \pm 0.5$	Keller, 1963
Торит	$714.2 \pm 0.4$	$632.7 \pm 0.3$	Fuchs, 1958

$C$  циркона, и поэтому влиянием примеси  $Hf$  на параметр  $C_{CM}$  изоморфной смеси силикатов  $Zr$ ,  $U$  и  $Th$  можно пренебречь. Тогда, согласно уравнению (3) и правилу Вегарда (4), выражение для параметра ячейки  $C_{CM}$  изоморфной смеси имеет вид

$$C_{CM} = f_{Zr} C_{Zr} + f_U C_U + f_{Th} C_{Th} + k_R D_C, \quad (5)$$

где  $f_{Zr}$ ,  $f_U$ ,  $f_{Th}$  - молекулярные доли циркона, коффинита и тория в естественном цирконе;  $C_{Zr}$ ,  $C_U$ ,  $C_{Th}$  - параметры элементарных ячеек циркона, коффинита и тория соответственно, причем  $C_{Zr} = C_0$ ;  $k_R$  - угловой коэффициент, учитывающий изменение параметра  $C$  циркона за счет только воздействия авторадии;  $D_C$  - доза авторадии.

Умножив правую и левую части выражения (2) на  $U$ , получим выражение для  $D_C$ , которое запишем в следующем виде:

$$D_C = f_U R(t_c, \varphi), \quad (6)$$

где  $R(t_c, \varphi) = 3.25 \cdot 10^{21} \{ 8[\exp(\lambda_8 t_c) - 1] + 7\varphi[\exp(\lambda_5 t_c) - 1] + 6\varphi[\exp(\lambda_2 t_c) - 1] \}$ .

С учетом выражения (6) уравнение (5) можно представить в виде

$$C_{CM} = C_{Zr} + \left\{ \frac{1}{R(t_c, \varphi)} [C_U + \varphi C_{Th} - (1 + \varphi) C_{Zr}] + k_R \right\} D_C. \quad (7)$$

Приравняв правые части уравнений (3) и (7) и выполнив преобразования, получим

$$k_R = k_n - \frac{1}{R(t_c, \varphi)} [C_U + \varphi C_{Th} - (1 + \varphi) C_{Zr}]. \quad (8)$$

Подставив в (8) значения параметров  $C$  из таблицы,  $k_n = 3.3 \times 10^{-18}$  нм·г/распад,  $\varphi = 0.11$  и  $t_c = 0.56$  млрд. лет, находим, что  $k_R = 3.284 \cdot 10^{-18}$  нм·г/распад. Следовательно, значение измеренного углового коэффициента  $k_n$  за счет влияния изовалентных



примесей U и Th лишь на 0.5% больше углового коэффициента  $K_R$ , отражающего только воздействие продуктов  $\alpha$ -распада. Поэтому зависимость (2) можно смело использовать для определения радиационного возраста цирконов по изменению параметра C и концентрации U и Th. Более того, из уравнения (8) следует, что влияние примесей U и Th на параметр ячейки C тем меньше, чем больше возраст циркона. При возрасте циркона, превышающем 2 млрд. лет, увеличение параметра ячейки C за счет влияния примесей U и Th будет составлять менее 0.1% увеличения этого параметра в результате воздействия авторадиации.

Автор благодарит О.А. Левченкова за полезные дискуссии и критические замечания, высказанные при обсуждении рукописи.

## Л и т е р а т у р а

А х м а н о в а М.В., Л е о н о в а Л.Л. Исследование метамиктного распада цирконов с помощью инфракрасных спектров поглощения. - *Геохимия*, 1961, №5, с. 401-414.

К р а с н о б а е в А.А., И в о н и н а Т.Е., Ф е д о р о в с к и х Ю.А., П о л е ж а е в Ю.М. Определение метамиктности цирконов методом инфракрасной спектроскопии. - *Ежегодник 1974 Ин-та геол. и геохим. УНЦ АН СССР. Свердловск*, 1975, с. 148-149.

М а к е е в А.Ф. Радиационно-химические превращения циркона и их применение в геохронологии. Л., 1981. 88 с.

М а к е е в А.Ф., Л е в ч е н к о в О.А., Б у б н о в а Р.С. Степень радиационных нарушений кристаллической структуры природных цирконов как мера геологического времени. - *Геохимия*, 1980, №2, с. 175-182.

Ю н и к о в Б.А., О в ч и н н и к о в Л.Н. О природном исправлении радиационных искажений структуры циркона и его геологическом значении. - *Геохимия*, 1964, №7, с. 623-633.

D e l i e n s M., D e l h a l T., T a r t e P. Metamictization and U-Pb systematics - a study by infrared absorption spectrometry of precambrian zircons. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1977, vol. 33, N3, p. 331-344.

D u r i f A. Structure du germanate d' hafnium. - *Acta Crystallogr.*, 1961, vol. 14, N3, p. 312.

F a i r b a i r n H.W., H u r l e y P.M. Radiation damage in zircon and its relation to ages of paleozoic igneous rocks in northern New England and Adjacent Canada. - *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1957, vol. 38, N1, p. 99-107.

F u c h s L.H. Formation and properties of synthetic thorite crystal. - *Amer. Mineralogist*, 1958, vol. 43, N 3-4, p. 367-368.

Holland H.D., Gottfried D. The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. - Acta Crystallogr., 1955, vol. 8, N 6, p. 291-300.

Holland H.D., Kulp T.L. Geologic age from metamict minerals. - Science, 1950, vol. 111, N2882, p.312.

Hurley P.M., Fairbairn H.W. Radiation damage in zircon: a possible age method. - Bull. Geol. Soc. Amer., 1953, vol. 64, N 6, p. 659-673.

Keller C. Untersuchungen über die Germanate und Silikate des types  $ABO_4$  der vierwertigen elemente thorium bis americium. - Nucleonik, 1963, Bd 5, Hf 2, S. 41-48.

РАДИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОМИНЕРАЛЬНОГО БАЛАНСА УРАНА  
НА ПРИМЕРЕ ГРАНИТОИДОВ СУНСКОЙ ГЛЫБЫ

Полагают, что олигоклазовые граниты Центральной Карелии, слабоизмененные реликты которых сохранились в некоторых участках, слагали первую древнейшую кору этого района мира. Естественно, что эти граниты привлекают к себе большое внимание в связи с тем значением, которое они имеют в эволюции гранитного магмаобразования. Этим гранитам присущ целый ряд петрологических и геохимических особенностей, в том числе резко пониженное содержание урана (см. таблицу) и высокое торий-урановое отношение (Лобач-Жученко, 1978). В связи с этим представлялось интересным изучить распределение урана в олигоклазовых гранитах Сунской глыбы. Для исследования выбрали три почти неизменных образца гранитов. Часто практикуемый в радиогеохимических исследованиях метод анализа мономинеральных фракций нельзя было применить к олигоклазовым гранитам из-за мелкозернистости этих пород и крайне малых размеров некоторых акцессорных минералов. Поэтому было решено провести количественный осколко-радиографический анализ этих пород. Ранее многие исследователи использовали осколкордиографию для качественной оценки распределения урана и лишь в редких случаях для полуколичественной (Елисеева, Омельяненко, 1976; Комаров и др., 1967). Мы же попытались составить баланс распределения урана по отдельным минералам в породе.

Техника получения радиографий сводилась к облучению петрографических шлифов на стеклах из радиационнстойкого кварца в контакте с детекторами из синтетического флюопита в нейтронном потоке ядерного реактора. Большое значение имел выбор дозы нейтронного облучения, так как от этого зависела интенсивность радиографии, определяемая количеством треков на единицу концентрации урана. Для надежных количественных подсчетов плотность треков в изучаемых участках должна находиться в определенных пределах. Так как различия в концентрации урана в породообразующих и акцессорных минералах горных пород очень велики, то для измерений необходимо было получить для одного шлифа как минимум две-три радиографии различной интенсивности в диапазоне облучения от  $3 \cdot 10^{14}$  до  $2 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>. Вклад акцессорных и вторичных минералов определяли на радиографиях по числу треков на единицу площади шлифа. В зависимости от концентрации урана в минерале для

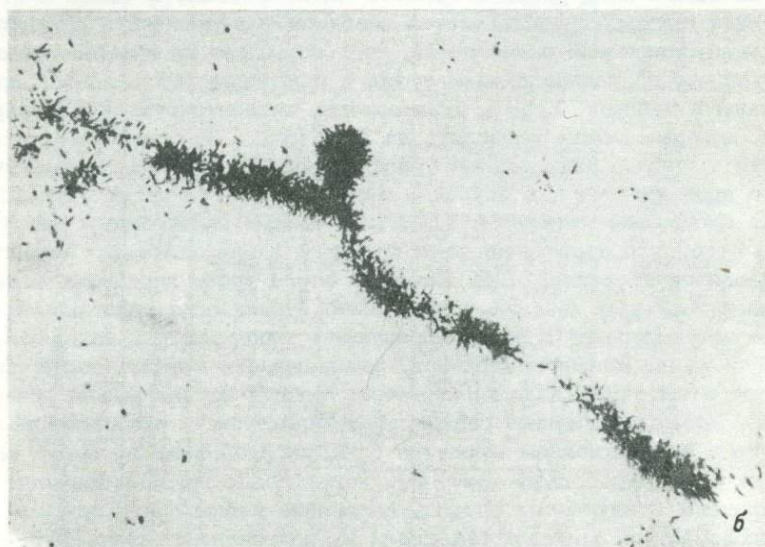
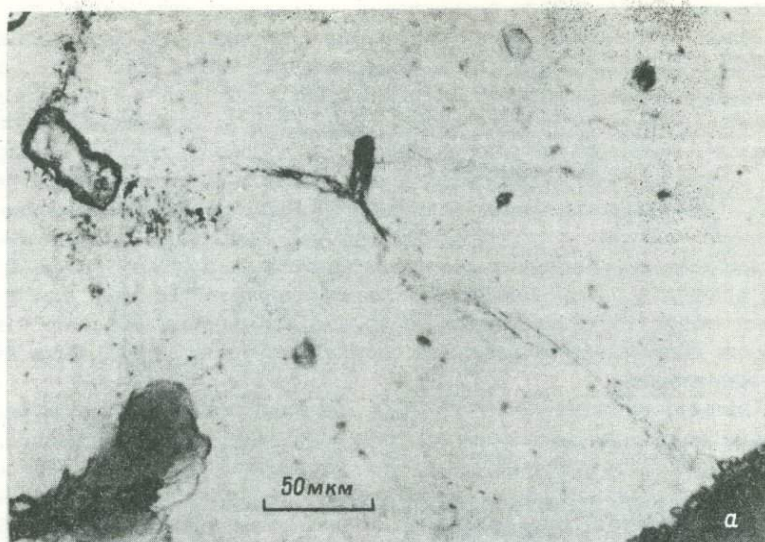


Рис. 1. Уран в цирконе и по трещине в кварце. Пример чрезмерно интенсивной радиографии. Содержание урана в трещине кажется соизмеримым с содержанием в цирконе, хотя на самом деле урана в трещине много меньше. Олигоклазовый гранит, обр. 222.

а - шлиф, б - радиография, поток  $1,6 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>.

подсчетов использовали радиографии подходящей интенсивности. Соотношение интенсивностей радиографий определяли по порошковым пробам ВСР-1 с известным содержанием урана. Для каждого образца изучали несколько шлифов площадью по 4 см<sup>2</sup>, и приводимые данные по балансу и содержанию урана относятся к исследованной площади. Долю урана, приходящегося на породообразующие минералы, определяли по содержанию в них урана и их количеству в породе. При этом стремились определить уран, который, возможно, изоморфно входит в структуру минералов. Для этого подсчитывали равномерно рассеянные треки на радиографиях высокой интенсивности в наименее измененных участках минералов. Так как единичные треки могут характеризовать не только изоморфный уран, но и мельчайшие включения, то реальное содержание урана может быть ниже определенного.

Следует отметить, что обычная практика получения одной радиографии не всегда дает возможность правильно оценивать распределение урана даже качественно. Так, например, на приведенной на рис. 1 интенсивной радиографии количество урана в межзерновой трещине кажется соизмеримым с количеством урана в цирконе, хотя на самом деле урана в трещине много меньше. В связи с этим во всех случаях представляется необходимым указывать интенсивность публикуемых радиографий, что повышает их информативность.

Данные по распределению урана в олигоклазовых гранитах приведены в таблице. Уран в этих породах концентрируется в минералах, которые можно разделить на две группы. К одной следует отнести типичные акцессорные урансодержащие минералы магматического происхождения, к другой — вторичные или послемагматические урансодержащие минералы. К магматическим акцессорным минералам относятся циркон, на долю которого в олигоклазовых гранитах приходится от четверти до половины всего урана породы, и апатит, концентрирующий 4–7,5% всего урана. Удлиненные кристаллы циркона или включены в породообразующие минералы, или находятся между ними. Размеры цирконов, измеренные в шлифах, составляют сотые и тысячные доли миллиметра. Многие из них можно обнаружить только с помощью радиографии. Характерно, что размеры цирконов в искусственном шлихе из больших проб этих же пород на порядок величины больше (рис. 2). Такие более крупные цирконы не встречены в изученных шлифах, но иногда наблюдались другими исследователями, которые связывали их появление с более поздними процессами микроклинизации. Резко различно и содержание урана в этих двух группах цирконов. Данный пример свидетельствует о необходимости контроля за выделением минералов, используемых, скажем, для определения абсолютного возраста.

Другую группу урансодержащих минералов составляют вторичные или послемагматические минералы. Нужно отметить, что совершенно неизменных гранитов в данном районе не сохранилось и выбранные образцы несут на себе следы более поздних процессов — шелочного метасоматоза и диафореза. И хотя петрографически породы изменены мало, возникшие при этом вторичные минералы кон-

Распределение урана в олигоклазовых гранитах Сунской глыбы  
(Карелия)

Минерал	Пр. 220 Б			Пр. 222 Б			Пр. 2006 К		
	содержание минерала, %	содержание урана, г/т	доля урана в минерале, % от валового	содержание минерала, %	содержание урана, г/т	доля урана в минерале, % от валового	содержание минерала, %	содержание урана, г/т	доля урана в минерале, % от валового
Порода в целом	-	0.48	-	-	0.39	-	-	0.21	-
Плагиоклаз	53.8	0.020	2.2	56.5	0.016	2.3	44.8	0.022	4.6
Кварц	33.2	0.012	0.8	36.0	0.006	0.5	43.1	0.011	2.2
Биотит	7.1	0.034	0.5	1.9	0.020	0.1	7.7	0.028	1.0
Эпидот	3.3	4.8	32.9	2.4	3.45	21.2	3.7	2.7	47.4
Хлорит	2.1	0.068	0.3	2.7	0.021	0.2	0.8	0.040	0.1
Апатит	} 0.5	12	6.9	} 0.5	10	7.5	} 0.3	11	4.0
Циркон		900	28.9		660	45.7		530	29.6
Измененный ортит		80	22.1		70	12.3		2.4	1.2
Лейкоксен, сфен		40	1.6		40	2.9		30	6.1
Гидроокислы железа		45	3.9		50	7.3		40	3.8

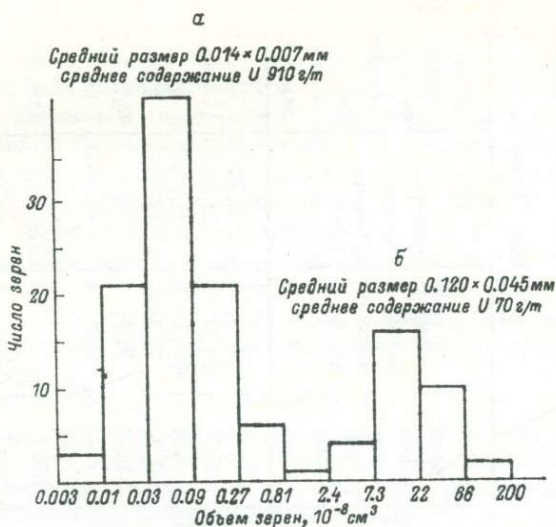
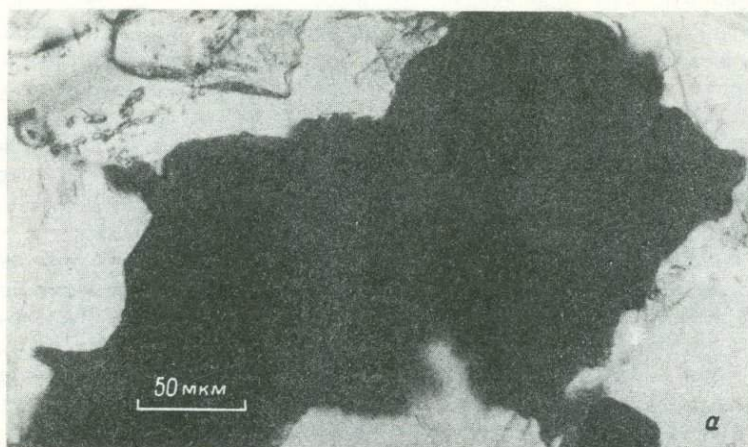


Рис. 2. Распределение цирконов по объему зерна, измеренное в шлифе (а) и шликке (б) из олигоклазового гранита, обр. 222.

центрируют значительную часть всего урана породы. Наиболее заметную роль играет эпидот, к которому приурочено от 21 до 47% урана породы. Другим урансодержащим вторичным минералом является ортит. Диагностика иных, плохо опознаваемых под микроскопом темных вторичных урансодержащих минералов выборочно производилась на электронном зонде „Самеса“. В этих включениях найдено высокое (десятки процентов) содержание железа и титана или обоих элементов вместе. Некоторые включения богаты кальцием, титаном и кремнием. Каких-либо других примесей в количестве, превышающем 0,02%, в этих включениях не найдено. По-видимому, подобные включения представлены минералами из группы окислов — гематитом, лейкоксеном и иногда сфеном (рис. 3).

Судя по радиографиям, первичные породообразующие минералы в олигоклазовых гранитах не являются концентраторами урана, так как они содержат этот элемент на один-три порядка величины меньше, чем порода в целом. Следует отметить, что не все вторичные минералы обогащены ураном. Так, очень мало урана содержит хлорит. Способность минерала концентрировать уран определяется его кристаллохимическими особенностями. Есть довольно веские осно-

Рис. 3. Уран в гидроокислах железа. Олигоклазовый гранит, обр. 222. а — шлиф; б — радиография до выщелачивания, поток  $2.02 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>; в — радиография после выщелачивания в 5%-м растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , поток  $1.94 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>. Уменьшенное число треков свидетельствует о значительном выносе урана.





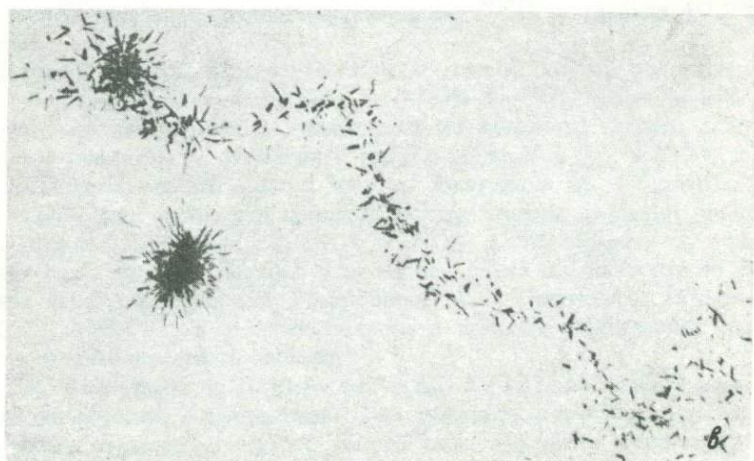
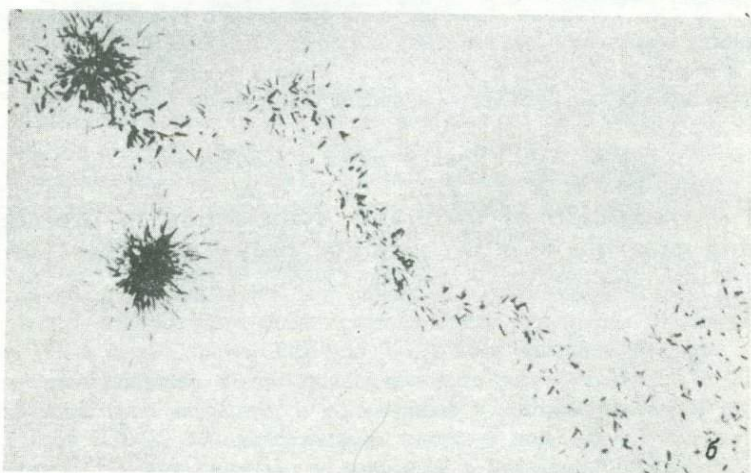
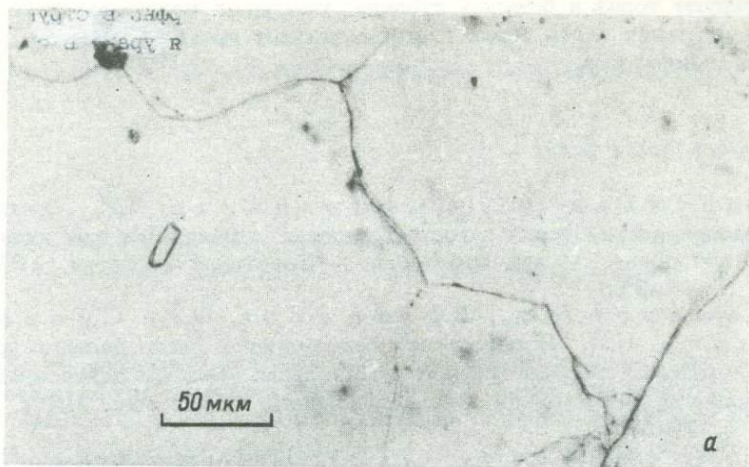
вания считать, что уран входит, например, изоморфно в структуру многих акцессорных минералов. Форма нахождения урана в окислах железа и титана представляет особый интерес, так как эти минералы могут не только захватывать, но и в первую очередь отдавать уран в соответствующих процессах. Об этом можно судить по результатам экспериментального выщелачивания валовых проб гранитов, с учетом того, что неизменные акцессорные минералы устойчивы к выщелачиванию (Смыслов, 1974; Митропольский, 1979). Кроме того, имеются и прямые доказательства. Так, Стаклес и Нкомо на основании U-Pb изотопных данных показали, что при выветривании вынос урана из изученных ими гранитов происходит из окислов железа и титана (Stuckless, Nkomo, 1980). Немаловажно и то, что к окислам нередко приурочена значительная часть всего урана породы. Мы попытались определить, насколько прочно уран связан в окислах, путем выщелачивания шлифов в 5%-м растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при кипении в течение двух часов. Радиографии для таких шлифов были получены до и после выщелачивания. Оказалось неожиданным, что в подавляющем большинстве урансодержащих участков и микровключений, представленных окислами, выщелачивание было менее 13%. Значительное выщелачивание до 20–50% наблюдали крайне редко в единичных включениях окислов железа. Обращает на себя внимание и отсутствие или очень слабое выщелачивание урана из тонких пленок окислов железа между зернами породы (рис. 4). Все это говорит о том, что уран в окислах не находится в легко десорбируемой форме. Вполне вероятно, что этот элемент сорбировался на окислах в процессе их образования, но при последующей перекристаллизации или уплотнении окислов оказался прочно захваченным и теперь мало извлекается без разрушения минералов.

Подводя итог проведенным исследованиям, нужно отметить, что количественный анализ радиографий дал возможность оценить значение каждого урансодержащего минерала в общем балансе урана в породе. Подавляющая часть урана породы приурочена к минералам, составляющим малую часть всего объема породы. Около половины всего урана приходится на вторичные, послемагматические минералы, возникшие, по-видимому, в процессе диафтореза. Остается открытым вопрос: заимствован ли уран, находящийся во вторичных минералах, извне или же он перераспределен внутри породы? Судя по тому, что такие вторичные минералы, как ортит и эпидот, кон-

---

Рис. 4. Отсутствие выщелачивания урана из пленочной микроминерализации между зернами кварца. Над зернами циркона – богатые скопления треклов. В углу рисунка – апатит. Олигоклазовый гранит, обр. 222.

а – шлиф; б – радиография до выщелачивания, поток  $2,02 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>;  
в – радиография после выщелачивания, поток  $1,94 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>.



центрируют торий в большей степени, чем уран; можно предположить, что и основная часть тория в олигоклазовых гранитах связана с этими минералами.

## Л и т е р а т у р а

Елисеева О.П., Омельяненко Б.И. Локальное распределение урана в горных породах и минералах как индикатор петрогенетических процессов. - Советская геология, 1976, № 1, с. 76-91.

Комаров А.Н., Шуклюков Ю.А., Сквородкин Н.В. Исследование содержания и распределения урана в некоторых горных породах и минералах методом нейтронной активации с регистрацией осколков деления. - Геохимия, 1967, № 7, с. 763-776.

Лобач-Жученко С.Б. Древнейшие олигоклазовые граниты. - В кн.: Геология и петрология архейского гранитно-зеленокаменного комплекса Центральной Карелии. Л., 1978, 263 с.

Митропольский А.С. Уран и торий в эволюции земной коры южной части Алтае-Саянской складчатой области. М., 1979, 220 с.

Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. Л., 1974.

Stuckless J.S., Nkomo J.T. Preliminary investigation of U-Th-Pb systematics in uranium bearing minerals from two granitic rocks from the Granite Mountains, Wyoming. - Econ. Geol., 1980, v. 75, N 2, p. 289-295.

Изучение изотопного состава кислорода сосуществующих кальцитов и доломитов дает возможность решать целый ряд геологических задач. Однако при этом необходимо получить изотопные отношения  $\delta^{18}\text{O}$  как для кальцита, так и для доломита, в связи с чем нужно иметь эти фазы разделенными. В большинстве природных образцов физическое разделение фаз затруднительно. Поэтому многие авторы делали попытки раздельного получения  $\delta^{18}\text{O}$  кальцита и доломита без такого разделения, используя различие в скоростях химической реакции кальцита и доломита со 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 25°C по методу Мак-Кри (McCrea, 1950). Эта реакция идет с выделением  $\text{CO}_2$  (газ), который затем анализируется масс-спектрометрически, в результате чего получают значения  $\delta^{18}\text{O}$  изотопного состава кислорода кальцитов и доломитов.

Для физически неразделенных смесей кальцита и доломита метод химического разделения был описан С. Эпштейном и др. (Epstein e.a., 1964). Ими было показано, что для смеси кальцита и доломита в соотношении 1:1 газ  $\text{CO}_2$ , полученный в течение первого часа реакции, имеет практически то же значение  $\delta^{18}\text{O}$ , что и для чистого кальцита, а полученный в промежутке от 4 до 72 ч имеет  $\delta^{18}\text{O}$ , соответствующее чистому доломиту. Разница в величинах  $\delta^{18}\text{O}$  для кальцита и доломита в изученных смесях 1:1 была менее 2–3‰, и точность определения  $\delta^{18}\text{O}$  составила  $\pm 0.2\%$  и лучше.

П. Фритц и Дж.С. Фонтес (Fritz, Fontes, 1966) показали, что в течение реакции карбоната со 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  имеет место изотопное фракционирование, зависящее от величины частиц, вступающих в реакцию. Р. Клейтон и др. (Clayton e.a., 1968), проводя более длительные опыты, чем С. Эпштейн и др. (Epstein e.a., 1964), и, ограничив средний размер частиц, выявили различие в скоростях реакции со 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в зависимости от размерности частиц, вступающих в реакцию. Такое же химическое разделение было использовано Т. Дегенсом и С. Эпштейном (Degens, Epstein, 1964) при решении вопроса о природе образования доломита в доломитовой формации.

Л.Дж. Уолтерс и др. (Walters e.a., 1972), используя данные по химическому разделению  $\text{CO}_2$  кальцита и доломита, сделали попытку повысить точность такого разделения при исследовании

осадочных пород. Авторы получили количественную зависимость скорости реакции кальцита и доломита со 100%  $H_3PO_4$  от размера частиц и от температуры реакции. Ими установлено, что содержание  $^{18}O$  в  $CO_2$  находится в зависимости от полноты реакции и были предложены следующие рекомендации по технике химического разделения: размеры частиц должны быть ограничены, тогда время сбора  $CO_2$  можно составить так, чтобы собирать максимум газа отдельно для каждого карбоната. Собирая газ от 0 до 1 ч и от 3 до полного завершения реакции, можно эффективно разделить  $CO_2$  кальцита и доломита для образцов размером 5-44 мкм (325 меш). Для образцов размером 0,5-5 мкм следует собирать газ  $CO_2$  от 0 до 7 мин и от 20 мин до конца реакции.

Используя эти рекомендации, мы попытались химически разделить кальцит-доломитовые смеси в соотношениях 9:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:9 соответственно. В своей работе мы использовали чистый кальцит с  $\delta^{18}O = 17,2\%$ , и чистый доломит с  $\delta^{18}O = 13,3\%$ , измеренными относительно внутрилабораторного стандарта карбоната, для которого значение  $\delta^{18}O$  к SMOW равно 7,3%. Из этих образцов кальцита и доломита были составлены смеси в вышеуказанных соотношениях. Растертые и отсортированные в определенном интервале размеров частиц от 5 до 44 мкм, путем просеивания в воде, смеси прокаливались при  $450^\circ$  в вакууме. Навески от 40 до 200 мг соответственно соотношениям смеси реагировали со 100%-й  $H_3PO_4$  при  $25^\circ C$  в реакторах, подсоединенных к вакуумной системе по методике Мак-Кри (McCrea, 1950). Выделенный газ  $CO_2$  отбирался после 1 ч реакции, затем после 4 ч реакции газ скачивался и еще раз отбирался после 24 ч реакции.

Совпадение значений  $\delta^{18}O$  отобранного газа с  $\delta^{18}O$  для чистого кальцита и чистого доломита мы получили только для смеси 1:1 в пределах ошибки  $\pm 0,2\%$ , а для смесей 1Ca:9Do, 1Ca:3Do значение  $\delta^{18}O$  от 4 до 24 ч совпало только с  $\delta^{18}O$  для чистого доломита в пределах ошибки  $\pm 0,3\%$ . Результаты этого эксперимента представлены в табл. 1.

Следующим этапом работы был выбор временных промежутков реакции для химического разделения кальцитов и доломитов. При реакции смесей 9Ca:1Do, 3Ca:1Do, 1Ca:3Do, 1Ca:9Do газ отбирался из реакторов через 5, 15 мин., 0,5, 1, 4, 24 и 48 ч от начала реакции. Результаты полученных значений  $\delta^{18}O$  для  $CO_2$  этих промежутков реакции представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, для всех смесей произошло химическое разделение кальцита и доломита, но только в различные промежутки времени по ходу реакции. Для смесей, где кальцита больше, чем доломита, разделение проходит в достаточно больших промежутках времени реакции и полная аналитическая ошибка определения  $\delta^{18}O$  составляет  $\pm 0,2\%$ . Для смесей, где больше доломита, чем кальцита, разделение происходит за короткие промежутки, особенно для кальцита, и полная аналитическая ошибка определения  $\delta^{18}O$  составляет  $\pm 0,3\%$ .

Т а б л и ц а 1

Смеси К <sub>а</sub> :D <sub>о</sub>	$\delta^{18}O$ , ‰	
	от 0 до 1 ч реакции	от 4 до 24 ч реакции
9К <sub>а</sub> :1D <sub>о</sub>	15.4	14.9
3К <sub>а</sub> :1D <sub>о</sub>	16.1	14.5
1К <sub>а</sub> :1D <sub>о</sub>	17.3	13.4
1К <sub>а</sub> :3D <sub>о</sub>	16.6	13.4
1К <sub>а</sub> :9D <sub>о</sub>	16.2	13.4

П р и м е ч а н и е. К<sub>а</sub> - кальцит, D<sub>о</sub> - доломит.

Т а б л и ц а 2

Смеси К <sub>а</sub> :D <sub>о</sub>	Значения $\delta^{18}O$ , ‰						
	0-5	5-15	15-30	0,5-1	1-4	4-24	24-48
	минуты			часы			
9К <sub>а</sub> :1D <sub>о</sub>	15.8	16.0	17.2	17.1	17.1	13.0	13.3
3К <sub>а</sub> :1D <sub>о</sub>	16.6	17.0	17.2	17.1	15.9	13.5	13.5
1К <sub>а</sub> :3D <sub>о</sub>	15.6	17.1	17.1	13.5	13.5	13.4	13.0
1К <sub>а</sub> :9D <sub>о</sub>	15.7	16.9	15.3	14.8	13.5	13.3	12.7

Таким образом, практически для всех смесей наилучшим временем отбора газа CO<sub>2</sub> при определении  $\delta^{18}O$  кальцита является промежуток от 15 до 30 мин, только при большом избытке доломита лучшее время - от 5 до 15 мин. Для определения  $\delta^{18}O$  доломита наиболее оптимальный промежуток для всех смесей - от 4 до 24 ч. Следует учесть, что при использовании этих рекомендаций во всех указанных точках 5, 15, 30 мин, 1, 4, 24, 48 ч газ должен обязательно выводиться из реактора.

## Л и т е р а т у р а

Clayton R.N., Jones B.F., Berner R.A. Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1968, v. 32, p. 415-432.

Degens E.T., Epstein S. Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, v. 28, p. 23-44.

E p s t e i n S., G r a f D.L., D e g e n s E.T.  
Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. -  
In: Isotopic and Cosmic Chemistry, Amsterdam, 1964,  
p. 169-180.

F r i t z P., F o n t e s J.C. Fractionnement  
isotopique pendant l'attaque acide des carbonates na-  
turels: role de la granulometrie. - Compt. Rend., 1966,  
v. 263, p. 1345-1348.

M c C r e a I.M. On the isotopic chemistry of  
carbonates and a paleotemperature scale. - J. Chem.  
Phys., 1950, v. 18, p. 849-857.

W a l t e r s L.J., Jr., G l a y p o o l G.E.,  
C h o g v e t t e Ph.W. Reaction rates and  $\delta^{18}O$   
variation for the carbonate-phosphoric acid prepara-  
tion method. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36,  
p. 129-140.

## НОВЫЙ КОМПЛЕКС АППАРАТУРЫ ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА АРГОНА

1. Со времени внедрения в практику геологических исследований К-Аг метода определения абсолютного возраста пород перед исследователями стоит задача создания такого комплекса аппаратуры, который позволял бы, с одной стороны, осуществить сложную методику определения содержаний аргона в образцах и, с другой стороны — сделать ход эксперимента возможно быстрым и надежным. Двигаясь в этих двух направлениях, необходимо было учитывать растущую потребность в измерении микроколичеств аргона, связанную с расширением объектов исследования.

На первых этапах использовался объемный метод измерения аргона на стеклянных приборах типа Хлопина-Герлинга с последующим изотопным анализом на масс-спектрометре. Затем получил признание более быстрый и точный метод изотопного разбавления. Дальнейшее усовершенствование шло в плане создания единых комплексов аппаратуры, соединенной „on line“, позволяющих проводить эксперимент непрерывно от момента плавления образца до момента измерения изотопных соотношений, т.е. без промежуточных операций по заключению аргона в ампулы и последующему их вскрытию в ампулоломателе масс-спектрометра. Сравнительная характеристика различных методик и комплексов аппаратуры приведена в табл. 1.

2. Описываемый в настоящей работе комплекс аппаратуры создан в ИГД АН СССР на базе нового отечественного масс-спектрометра МИ-1330. Этот прибор III класса унифицированного комплекса масс-спектрометров (УКМП) разработан в СКБ аналитического приборостроения АН СССР. Нами использован прибор из первой серии, изготовленный на Орловском ПО „Научприбор“ и предназначенный для работы в статическом и квазистатическом режиме измерений. Помимо масс-спектрометра в комплекс входит оригинальный „газовый прибор“, предназначенный для подготовки аргона, выделенного из твердых образцов, к изотопному анализу. Оба прибора соединены „on line“. Вакуумная схема комплекса представлена на рис. 1.

Система выделения аргона из твердых образцов аналогична описанной в работе (Верховский и др., 1979) и представляет собой кварцевый реактор с молибденовым тиглем, помещенным в поле индуктора ВЧ-генератора мощностью 10 кВт. Основные параметры системы выделения: максимальная  $t^0$  нагрева до 1700°C; время



Т а б л и ц а 1

Методика	Бланк $^{40}\text{Ar} \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$	$^{40}\text{Ar}_{\text{min}}$ , $\text{см}^3$ *	Навеска, г**	Погреш- ность опыта, %**	Литера- турный источник
Объемный метод	10±20	$1 \cdot 10^{-4}$	>1,00	±5	Э.К. Герлинг, 1961
Изотопное разбавле- ние, раз- дельная аппара- тура	1.5±2,5	$4 \cdot 10^{-6}$	>0,100	±3	Г.Ш. Ашки- надзе и др., 1976
МИ-1330	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-8}$	~0,010	±1	Данные авторов

\* Минимальное количество радиогенного аргона, измеряемое данной методикой с указанной погрешностью.

\*\* Для эталона ВТА70.

достижения максимальной  $t \sim 2$  мин, время плавления образца 4-6 мин; используемые навески - от 10 до 300 мг в никелевой или алюминиевой фольге; суммарная навеска, сбрасываемая в один тигель, составляет  $\sim 10$  г.

Система дозирования трассера (рис. 2) состоит из стеклянного баллона  $V_1 \approx 1$  л с дозирующим промежутком  $V_2 \approx 0.1 \text{ см}^3$  и стального вентиля ДУ-6, крепящихся на подвижной панели, а также сильфона, закрепленного на неподвижной панели. Небольшой угол поворота подвижной панели относительно неподвижной обеспечивает последовательное подсоединение дозирующего объема  $V_2$  к объему  $V_1$  с трассером и затем, через вентиль, - с реактором. В приборе использованы две такие системы: одна для дозирования трассера  $^{38}\text{Ar}$  и вторая - для калибровки масс-спектрометра по эталонным смесям. Система выделения через ловушку 6 (рис. 1), охлаждаемую до  $-80^\circ\text{C}$  смесью твердой  $\text{CO}_2$  и спирта, и система дозирования трассера 7 соединены с системой очистки.

Система очистки - цельностальная, двухканальная (рис. 1). Оба канала симметричны и независимы. Каждый канал состоит из двух одинаковых узлов (рис. 3), содержащих титановый поглотитель и ловушку с активированным углем. Конструктивно каждый канал выполнен в виде цельнопрогретого блока. Режимы чистки: первый титановый поглотитель -  $850^\circ\text{C}$ ; второй титановый поглотитель -  $650^\circ\text{C}$ . Время одного опыта (включая плавку и измерение изотопного состава) - 60-70 мин.; время двух опытов  $\sim 100$  мин.

Весь прибор подготовки проб к масс-спектрометрическому анализу имеет рабочий объем  $\sim 1000 \text{ см}^3$  вместе с реактором, прогреваем до  $t$  250-300°C и снабжен независимой эффективной сис-

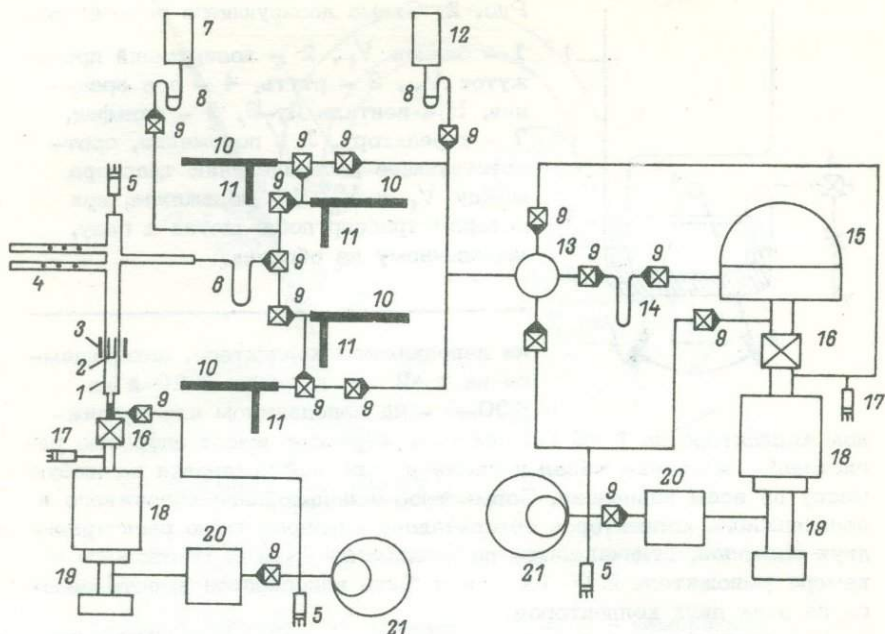


Рис. 1. Вакуумная схема комплекса аппаратуры для выделения, очистки и измерения микроколичеств редких газов.

1 - реактор из прозрачного кварца, 2 - молибденовый тигель, 3 - индуктор ВЧ-генератор, 4 - навески образцов в никелевой фольге, 5 - манометрические термопарные лампы, 6 - ловушка, охлаждаемая сухим льдом, 7 - баллон с трассером, 8 - дозирующее устройство, 9 - вентили Ду-6, 10 - титановые поглотители, 11 - ловушки с активированным углем, 12 - баллон с эталонными смесями редких газов, 13 - ампулоломатель, 14 - U-образная ловушка, 15 - камера масс-спектрометра, 16 - высоковакуумный вентиль Ду-50, 17 - магнитоионизационный датчик, 18 - высоковакуумная ловушка, 19 - диффузионный насос Н-50Р, 20 - форбаллон, 21 - форнасос.

темой откачки, собранной на базе откачного поста „ВОП-1“ производства Орловского завода. Система откачки работает круглосуточно.

3. „Газовый прибор“ состыкован с несколько видоизмененной системой ввода пробы СВП-6 масс-спектрометра МИ-1330. Схема масс-анализатора и системы регистрации масс-спектрометра представлена на рис. 4.

Ионно-оптическая система масс-спектрометра представляет собой магнитный анализатор со 180-м отклонением ионного пучка в поле постоянного магнита с радиусом центральной траектории ионов на два поддиапазона. Массы со 2-й по 25-ю регистрируются

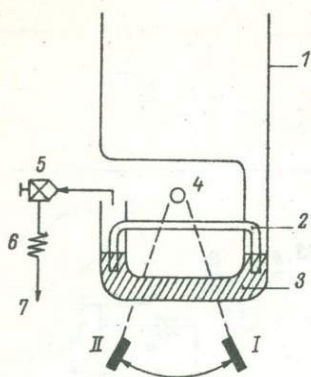


Рис. 2. Схема дозирующего устройства.

1 - баллон  $V_1$ , 2 - дозирующий промежуток  $V_2$ , 3 - ртуть, 4 - ось вращения, 5 - вентиль Ду-6, 6 - сифон, 7 - к реактору. I - положение, соответствующее распределению трассера между  $V_1$  и  $V_2$ ; II - положение, при котором трассер добавляется к газу, выделенному из образца.

на неподвижном коллекторе, находящемся на  $r=2$  см, а массы с 20-й по 400-ю - на неподвижном или подвижном коллекторе на  $r=6$  см. Масс-спектрометр имеет цифровую регистрацию массовых чисел и схему дискретной установки на любую массу во всем диапазоне. Совместное использование подвижного и неподвижного коллекторов обеспечивает одновременную регистрацию двух изотопов, отличающихся по массам на 2-12%. Имеющийся в камере умножитель ВЭУ-1А может быть использован вместо одного из этих двух коллекторов.

При изотопном анализе аргона на масс-спектрометре МИ-1330 удобно использовать оба коллектора, находящихся на  $r=6$  см, когда соотношение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  не позволяет регистрировать оба пика на одном коллекторе при постоянном сопротивлении электрометрического усилителя. Практически это происходит тогда, когда отношение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} > 2000$ . В этом случае ионный ток  $^{40}\text{Ar}$  регистрируется на подвижном коллекторе с сопротивлением электрометрического усилителя  $R=10^{10}\Omega$ , а  $^{36}\text{Ar}$  - на неподвижном,

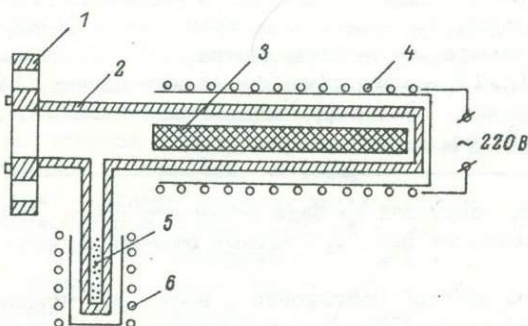


Рис. 3. Титановый поглотитель и ловушка с активированным углем.

1 - фланец с П-образным уплотнением, 2 - корпус цельноточенный, 3 - титановая трубка с губчатым титаном, 4 - съемная печь на  $1200^\circ\text{C}$ , 5 - активированный уголь, 6 - съемная печь на  $350^\circ\text{C}$ .

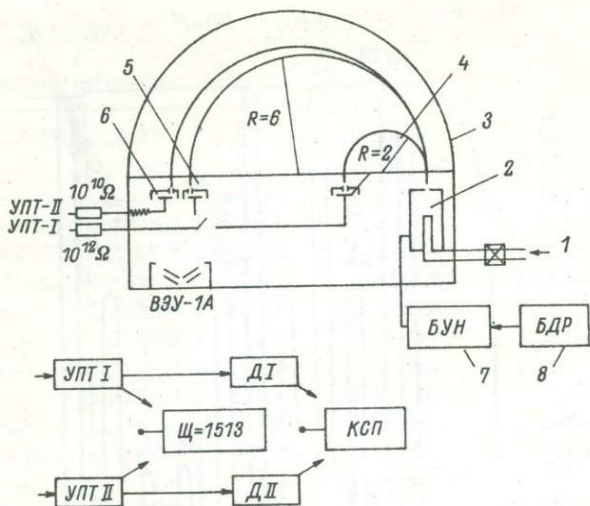


Рис. 4. Схема масс-анализатора и системы регистрации масс-спектрометра МИ-1330.

1 - система напуска, 2 - источник ионов, 3 - камера масс-спектрометра, 4 - неподвижный коллектор на радиусе  $r=2$  см, 5 - неподвижный коллектор на радиусе  $r=6$  см, 6 - подвижный коллектор на радиусе  $r=6$  см, 7 - блок ускоряющего напряжения, 8 - блок дискретной развертки. При измерениях изотопов аргона на коллекторе 6 регистрируется ионный ток 40-й и 38-й массы ( $R=10^{10}\Omega$ ), а на коллекторе 5 - ионный ток 38-й и 36-й массы ( $R=10^{12}\Omega$ ); при этом самописец КСП и цифровой вольтметр Щ=1513 подключаются к соответствующим выходам УПТ и делителей.

с сопротивлением  $R=10^{12}\Omega$ . Ионный ток  $^{38}\text{Ar}$  регистрируется как на подвижном, так и на неподвижном коллекторах. Развертка может осуществляться как непрерывная, так и с помощью блока дискретной развертки. В последнем случае положение подвижного коллектора выбирается таким образом, чтобы при ускоряющих напряжениях, соответствующих 36-й и 38-й массам на неподвижном коллекторе, на подвижный коллектор приходили соответственно 38-я и 40-я массы.

С помощью вентиля ДУ-32 к объему камеры может быть подсоединен титановый геттер для осуществления квазистатического режима измерений. Эффективная откачка анализатора, объем которого вместе с геттером немногим превышает 1 л, осуществляется круглосуточно через вентиль ДУ-50 ртутным диффузионным насосом Н-50-Р. Анализатор и вакуумная система снабжены прогревом с электронным терморегулятором и контролем температуры до  $350^\circ\text{C}$ .

Во время изотопных измерений аргона использовались следующие рабочие параметры источника: ток эмиссии 0,2-0,3 мА, иони-

$${}^{40}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar} = 17.12 \pm 0.005 \quad {}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 4990 \pm 10$$

$${}^{40}\text{Ar}/1\text{B}$$

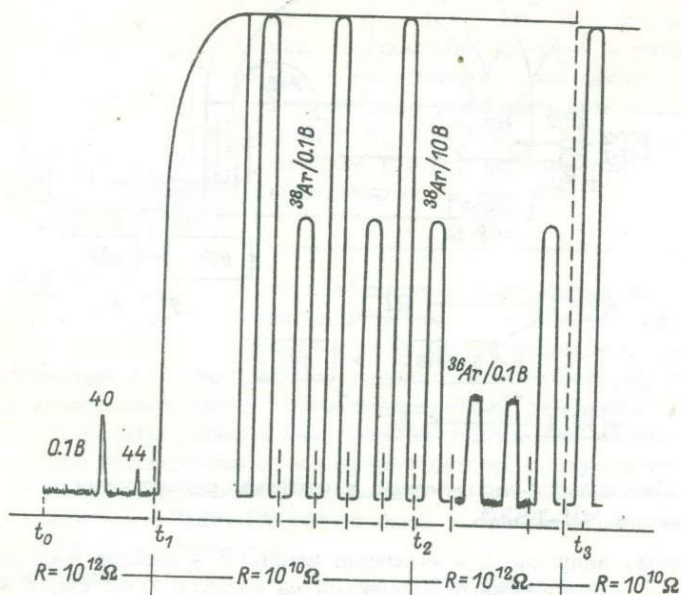


Рис. 5. Фоны в районе сороковых масс и масс-спектр Ar в рядовом опыте (табл. 3, опыт 129).

$t_0$  - момент закрытия камеры;  $t_1$  - момент напуска газа в камеру, ионный ток  ${}^{40}\text{Ar}$  и  ${}^{38}\text{Ar}$  регистрируется на подвижном коллекторе ( $R=10^{10}\Omega$ );  $t_2$  - момент перехода на неподвижный коллектор ( $R=10^{12}\Omega$ );  $t_3 = 10$  мин, видно, что за это время величина ионного тока  ${}^{40}\text{Ar}$  уменьшается на 1%.

зирующее напряжение  $\sim 40$  В, щель источника 0.1 мм. При этих параметрах и щелях приемников 0.4 мм чувствительность прибора в статическом режиме по аргону составляла порядка  $1.3 \cdot 10^{-6}$  А/Па. Разрешающая способность определялась по криптону и составляла 120. Форма пика - прямоугольная, с широкой и плоской вершиной. Ошибка дискриминации (систематическая ошибка) определялась по воздушному аргону в статическом режиме и составляла  $(7.4 \pm 0.1)\%$ . Ошибка эта, естественно, учитывалась при внесении поправки на воздушный аргон.

Благодаря эффективному прогреву и откачке прибор обладает низкими собственными фонами, увеличивающимися за время опыта не более чем в 1.5 раза, а также низким эффектом памяти. Фоны в закрытой камере в промежутках между опытами не увеличиваются и через несколько минут после откачки опыта с величиной сигнала  ${}^{40}\text{Ar}$  в 100 В возвращаются на прежний уровень  $\sim 5$  мВ. На очень низкий эффект памяти указывает и отсутствие необходимости

Т а б л и ц а 2

№ п.п.	Эталон	Навеска	$^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{38}\text{Ar} \cdot 10^{-9} \text{ г}$
1	Bt-A70	0.1071	27.74	5800	0.685
2	---	0.0086	2.72	1035	0.669
3	---	0.0215	6.08	2230	0.668
4	---	0.0082	2.41	1134	0.686
5	---	0.0165	4.54	2294	0.668
6	Bt Урал	0.0482	13.5	2817	0.679
7	---	0.0325	9.0	2852	0.678
8	Bt-A70	0.0466	12.58	3007	0.681
9	---	0.0447	11.90	4522	0.672
10	---	0.0311	8.30	4106	0.669
11	---	0.0476	13.16	3230	0.665
12	Bt Урал	0.0464	14.00	2244	0.680
13	Bt-A70	0.0324	9.40	1990	0.668
14	---	0.0371	10.66	2161	0.669

$$0.675 \pm 0.008 \cdot 10^{-9} \text{ г} \\ (26)$$

в какой-либо экстраполяции полученных изотопных отношений на момент напуска газа в камеру масс-спектрометра. При этом отношение  $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$  измеряется с погрешностью  $< 0.1\%$ , а отношение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - < 1\%$ . За 15 мин интенсивность пиков падает на 1%. Пример записи масс-спектра аргона представлен на рис. 5. Количество радиогенного аргона в пробе рассчитывалось по формуле

$$^{40}\text{Ar}_{\text{РАД}} = \frac{^{38}\text{Ar} \left( \frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}} \right)_0}{p_0} (\alpha + \Delta),$$

где  $^{38}\text{Ar}$  - количество трассера, смешиваемого с образцом,  $p_0$  - навеска образца,  $\alpha$  - поправка на атмосферный аргон,  $\Delta$  - поправка, связанная с присутствием в трассере  $^{36}\text{Ar}$  и  $^{40}\text{Ar}$ .

$$\alpha = 1 - \frac{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{АТМ}}}{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0}, \\ \Delta = \frac{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{АТМ}} - (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{T}}}{(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_0 \cdot (^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{T}}}.$$

Изотопные соотношения с индексами „О“, „Т“, „атм“ - результат изотопного анализа (соответственно): в опыте с образцом с неизвестным содержанием радиогенного  $^{40}\text{Ar}$ , трассера, атмосферного аргона.

Т а б л и ц а 3

Район	Номер опыта	Минерал	K, %	Навеска, г	$\frac{40\text{Ar}}{38\text{Ar}}$	$\frac{40\text{Ar}}{36\text{Ar}}$	$\alpha + \Delta$	$\frac{40\text{Ar}}{40\text{K}}$ $\cdot 10^{-9}$ рад г/г	$\frac{40\text{Ar}}{40\text{K}}$	T $\cdot 10^6$ лет
Монголия	012	Гиперстен	0,076	0,5198	1,10	333	0,352	0,50	0,0055	90
	015	Амфибол	0,796	0,1710	4,46	3000	0,961	16,9	0,0178	280
	016	Плагиоклаз	0,120	0,3954	1,75	618	0,673	2,01	0,0140	230
	017	—	0,123	0,2094	1,31	532	0,646	2,72	0,0185	290
	019	Ильменит	0,144	0,4009	1,04	486	0,697	1,12	0,0065	110
	036	Амфибол	0,447	0,2663	4,09	1190	0,807	8,37	0,0157	250
	013	Кварц	0,054	0,4353	2,30	1310	0,890	3,18	0,050	700
	022	Плагиоклаз	0,153	0,1635	0,97	625	0,814	3,24	0,0178	280
	023	Амфибол	0,334	0,2582	5,09	1872	0,896	12,0	0,0302	460
	035	—	0,901	0,1850	3,31	970	0,771	9,23	0,0086	140
Вьетнам	046	Плагиоклаз	0,141	0,3884	1,45	516	0,596	1,50	0,0089	150
	047	—	0,114	0,2833	0,92	430	0,613	1,35	0,0099	165
	067	Амфибол	0,144	0,2625	1,75	630	0,659	2,95	0,0173	275
	056	Биотит	7,92	0,0610	13,74	4520	0,951	145	0,0153	245
Беломорье	061	Кварц	0,112	0,2470	1,85	1140	0,860	4,35	0,0326	490
	077	Плагиоклаз	0,093	0,1956	4,39	1850	0,892	13,5	0,1250	1415
	084	Кварц	0,092	0,1847	1,61	660	0,694	4,08	0,0375	550
	112	—	0,085	0,2033	5,79	920	0,713	13,7	0,1350	1495
	129	Амфибол	0,270	0,2296	17,12	4990	0,953	48,0	0,1495	1600

4. Работу комплекса в целом можно оценить по результатам калибровки трассера, проводившейся по эталонам Вt-A70 и Вt-Урал 3 (табл. 2).

Видно, что в основном измерялись количества  $^{40}\text{Ar}$  от 1 до 10 нг (в среднем 3-5 нг). Измерять такие количества с хорошей точностью позволяет низкий бланк установки, который по  $^{40}\text{Ar}$  составляет  $2 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup> (0,03 нг), а по  $^{36}\text{Ar}$  -  $8 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>.

Таким образом, результаты испытаний комплекса аппаратуры показали, что он может быть с успехом использован для измерения микроколичеств аргона как для целей абсолютного датирования, так и для решения общих геохимических задач.

На комплексе аппаратуры выполнены, в частности, изотопные исследования аргона в некоторых породах и минералах из Монголии, Вьетнама, Беломорья и др. Результаты некоторых опытов представлены в табл. 3.

## Л и т е р а т у р а

Ашкинадзе Г.Ш., Гороховский Б.Н., Друбеецкой Е.Р., Спрингсон В.Д., Толстихин И.Н. Аппаратура для определения микроколичеств Ar методом изотопного разбавления. - В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л., 1976.

Верховский А.Б., Друбеецкой Е.Р., Толстихин И.Н. Цельностальная установка для определения аргона методом изотопного разбавления. - В кн.: Изотопные методы измерения возраста в геологии. М., 1979.

Герлинг Э.К. Современное состояние аргонового метода определения абсолютного возраста. Л., 1961.



Предисловие .....	3
Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., Дук Г.Г. Аномальные содержания радиогенных изотопов аргона и гелия в минералах пород печенгского комплекса (Кольский полуостров).....	5
Матуков Д.И., Верховский А.Б., Капуста Я.С., Шуклюков Ю.А. Кинетика выделения ксенона из монацита.....	22
Морозова И.М., Меленевский В.Н., Левский Л.К. О влиянии структурно-кристаллохимического фактора на кинетику выделения радиогенного аргона из минералов.....	32
Шуклюков Ю.А., Матуков Д.И., Верховский А.Б. Хе-Rn метод определения возраста урановых минералов.....	50
Неймарк Л.А., Овчинникова Г.В., Левченко О.А. Трехмерный подход к интерпретации уран-свинцовых изотопных данных.....	57
Лобиков А.Ф., Овчинникова Г.В., Яковлева С.З. Изотопно-геохимические исследования гранитов Карташевского массива (Центральная Карелия): новые данные о его генезисе и возрасте.....	71
Мельников Н.Н. Оптимизация условий для точного изотопного анализа индикаторного стронция методом конечных точек ...	84
Крылов И.Н. Определение содержаний рубидия и стронция рентгеноспектральным методом в тонких слоях .....	90
Топорский В.Н., Воскресенский А.Ю., Дьякова Т.Б. Особенности применения рентгеноспектрального анализа для высокоточных определений рубидия и стронция при геохронологических исследованиях.....	95
Макеев А.Ф. Изучение влияния концентрации и ионных радиусов изоморфных примесей гафния, тория и урана на радиационные возрасты цирконов.....	102
Комаров А.Н., Сергеев С.А. Радиографический метод исследования поминерального баланса урана на примере гранитоидов Сунской глыбы.....	108
Гаврилова Л.М. Изучение $\delta^{18}\text{O}$ кальций-доломитовых смесей.....	117
Друбецкой Е.Р., Спрингсон В.Д. Новый комплекс аппаратуры изотопного анализа аргона.....	121

Аномальные содержания радиогенных изотопов аргона и гелия в минералах пород печенгского комплекса (Кольский полуостров). Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., Дук Г.Г. — В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 5-21.

При исследовании изотопного возраста пород Кольской сверхглубокой скважины K-Ar и He-U методами наряду с реальными радиологическими данными были получены в интервале глубин 4500-5700 м для некоторых минералов аномально завышенные значения возраста, доходящие до 10-13 млрд. лет. Существующие аномалии авторы объясняют радиологической гипотезой, по которой избыточные изотопы аргона и гелия образуются в минералах при распаде сверхтяжелых элементов с  $Z = 120$  (для кальциевых минералов) и с  $Z = 110$  (для сульфидов). Эти элементы могли попасть в минералы при кристаллизации из флюидов и летучих соединений. Избыточные количества в минералах  $^{40}\text{Ar}$  и  $^3\text{He}$ , их качественная корреляция между собой говорит о том, что кроме распада ядра сверхтяжелых элементов подвержены асимметричному делению с образованием этих изотопов. Прямых доказательств такого деления нет, но есть косвенные экспериментальные и теоретические доказательства. Лит. — 38 назв., ил. — 2, табл. — 3.

## УДК 550.89

Кинетика выделения Хе из монацита. Матуков Д.И., Верховский А.Б., Капуста Я.С., Шуколоков Ю.А. — В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 22-31.

С целью изучения механизма миграции исследовалась кинетика выделения радиогенного Хе из монацита Стеенскампрааль (Южная Африка), конкордантного по U-Pb и Pb-Pb возрастам, с сохранностью Хе ~ 100%. На основе полученных экспериментальных данных показана неприменимость модели объемной диффузии с одной энергией активации для описания процесса выделения Хе из данного образца. Рассмотрена более общая модель, включающая представления о спектре энергий активации диффузии. Показано, что эта модель находится в хорошем качественном согласии с экспериментальными результатами. Лит. — 4 назв., ил. — 7.

## УДК 550.93

О влиянии структурно-кристаллохимического фактора на кинетику выделения радиогенного аргона из минералов. Морозова И.М., Меленевский В.Н., Левский Л.К. — В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 32-49.

На основании сопоставления данных по кинетике выделения аргона с результатами метода  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  показана ограниченность применения модели объемной диффузии для описания процесса перемещения газа по решетке несовершенных природных минералов. Показано, что кинетические параметры миграции радиогенного аргона, так же как и других летучих минералов, например  $\text{H}_2\text{O}$ , определяются не только дефектами структуры в общепринятом смысле, но и структурно-кристаллохимическим фактором, т. е. формой распределения

атомов по различным кристаллохимическим позициям в минерале. Рассмотрены вопросы возможности применения данных лабораторного моделирования к объяснению потери в природных условиях. Лит. — 27 назв., ил. — 8.

УДК 661.39:546.291

Хе-Rn метод определения возраста урановых минералов. Шуклов Ю.А., Матуков Д.И., Верховский А.Е. — В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 50-56.

Предлагается новый вариант уран-ксеронового датирования радиоактивных минералов — Хе-Rn метод. Для определения возраста по этому методу необходимо измерить соотношение между количеством Rn и Хе, присутствующими в минералах. Это можно осуществить при помощи масс-спектрометров, измеряя в одном опыте одновременно интенсивность Хе и Rn, выделенных из образца при нагревании. Приводятся первые экспериментальные данные для уранинита, настурана, карнитита и самарскита. Метод достаточно экспрессен и не требует определения каких-либо абсолютных количеств. Лит. — 17 назв., ил. — 3, табл. 1.

УДК 550.93

Трехмерный подход к интерпретации уран-свинцовых изотопных данных. Неймарк Л.А., Овчинникова Г.В., Левченков О.А. — В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 57-70.

Рассмотрен трехмерный подход для интерпретации уран-свинцовых изотопных соотношений в природных системах, развитие которых отвечает трем стадиям. В рамках трехстадийной модели обсуждены два случая, отличающиеся различным характером нарушения уран-свинцовых систем в начале третьей стадии. Первый случай отвечает привносу урана или выносу свинца, второй — привносу свинца неизвестного изотопного состава. Трехмерный подход позволяет не внося поправку на изотопный состав захваченного при кристаллизации свинца рассчитать начало второй и третьей стадий развития уран-свинцовых систем и оценить параметры привнесенного в систему свинца. Разобраны конкретные примеры интерпретации уран-свинцовых изотопных соотношений в минералах и образцах породы в целом как земного, так и космического происхождения. Рассмотрены возможности и ограничения трехмерного подхода и намечены направления дальнейшего развития. Лит. — 17 назв., ил. — 1.

УДК, 550,93

Изотопно-геохимические исследования гранитов Карташевского массива (Центральная Карелия): новые данные о его генезисе и возрасте. Лобиков А.Ф., Овчинникова Г.В., Яковлева С.З. В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 71-83.

Рассмотрены свинцово-изотопные данные по породе в целом и породообразующим минералам — микроклину и плагиоклазу посттектонических щелочных гранитов Карташевского массива (Ц. Карелия). Раздельное датирование уран-

свинцовых фаз, отличающихся миграционной способностью, позволило выявить два геологических процесса возраста  $2870^{+120}_{-140}$  и  $2110 \pm 60$  млн. лет.

Первая цифра возраста интерпретируется как время первичной дифференциации уран-свинцовой системы гранитов и отражает время кристаллизации пород, имеющих мантийный генезис. Вторая цифра возраста отражает время наложенного процесса, который привел к перераспределению миграционно способного урана и свинца. Проводится сравнение истории геологического развития уран-свинцовой системы породы в целом Каргашевских гранитов и аналогичных гранитов, становлением которых заканчивается эволюция архейского гранитообразования на других докембрийских щитах мира. Лит. - 25 назв., ил. - 3, табл. - 6.

УДК:621.384.8

Оптимизация условий для точного изотопного анализа индикаторного стронция методом конечных точек. М е л ь н и к о в Н.Н. - В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 84-89.

Кратко описано точное определение изотопного состава индикаторного стронция методом конечных точек. С помощью полиномиального метода наименьших квадратов исследованы возможности метода конечных точек и указаны оптимальные условия применения последнего. Полиномиальный метод наименьших квадратов рекомендован для исследования и оптимизации методик, включающих определение коэффициентов линейных регрессий одних экспериментальных величин по другим. Лит. - 5, ил. - 2, табл. - 3.

УДК 550.93

Определение содержаний рубидия и стронция рентгеноспектральным методом в тонких слоях. К р ы л о в И.Н. - В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 90-94.

Рассмотрена методика количественного определения рубидия и стронция в порошках горных пород и минералов из малых навесок (меньше 500 мг). Оценены погрешности и указаны возможные области применения данной методики при геохронологических исследованиях. Лит. - 1, ил. - 1, табл. - 2.

УДК 552.082:543.422

Особенности применения рентгеноспектрального анализа для высокоточных определений рубидия и стронция при геохронологических исследованиях. Г о п о р с к и й В.Н., В о с к р е с е н с к и й А.Ю., Д ь я к о в а Т.Б. - В кн.: Методические проблемы ядерной геологии, Л., „Наука“, 1982, с. 95-101.

Описана методика выполнения высокоточных рентгеноспектральных определений рубидия, стронция и рубидий-стронциевого отношения в горных породах способом стандарта-фона с использованием в качестве внутреннего стандарта некогерентно рассеянного характеристического излучения молибденового анода рентгеновской трубки. Относительная среднеквадратическая погрешность

результатов рентгеноспектрального анализа, полученных на коротковолновом рентгеновском спектрометре ФРС-2, в интервале  $1.5 \cdot 10^{-3}$ –0,2% составила для рубидия 0,4, стронция – 0,5, рубидий-стронциевого отношения – 0,6%. Лит. – 10 назв., табл. – 1.

УДК 550,93

Изучение влияния концентрации и ионных радиусов изоморфных примесей гафния, тория и урана на радиогенные возрасты цирконов. М а к е е в А.Ф. – В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 102–107.

Произведена оценка влияния концентраций и ионных радиусов изоморфных примесей гафния, тория и урана на параметры элементарной ячейки природных цирконов. Показано, что влияние изоморфных примесей гафния, тория и урана на параметры элементарной ячейки и соответственно на вычисляемые по ним радиационные возрасты природных цирконов незначительно и составляет 0,4–0,1% изменения величины параметров элементарной ячейки в результате воздействия авторадии в течение 0,5–2,0 млрд. лет. Лит. – 13 назв., ил. – 1, табл. – 1.

УДК 550,42

Радиографический метод исследования поминерального баланса урана на примере гранитоидов Сунской глыбы. К о м а р о в А.Н., С е р г е е в С.А. – В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 108–116.

Показано, что метод количественной радиографии в случае исследования мелкозернистых пород является единственным для изучения в них поминерального баланса урана. По точности и информативности получаемых результатов метод имеет значительное преимущество перед анализом мономинеральных фракций для средне- и крупнозернистых пород. Лит. – 6 назв., ил. – 4, табл. – 1.

УДК 550.42:546.21.02

Изучение  $\delta^{18}\text{O}$  кальцит-доломитовых смесей. Г а в р и л о в а Л.М. – В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 117–120.

В работе исследовалось изотопное отношение кислорода в карбонатных смесях. С этой целью брались образцы кальцита и доломита с известными значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и смешивались в соотношениях 9:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:9. Затем из полученных смесей выделялся газ  $\text{CO}_2$  по методу Мак-Кри,  $\delta^{18}\text{O}$  которого измерялись на масспектрометре. Установлено, что для получения  $\delta^{18}\text{O}$  кальцита в смесях с избытком кальцита необходимо собирать газ  $\text{CO}_2$  в промежутке 15–30 мин реакции, а для смесей с избытком доломита в промежутке 5–15 мин. Для определения  $\delta^{18}\text{O}$  доломита оптимальным промежутком сбора газа  $\text{CO}_2$  для всех смесей является промежутков 4–24 ч. Лит. – 6 назв., табл. – 2.

Новый комплекс аппаратуры для изотопного анализа аргона. Д р у б е ц к о й Е.Р., С п р и н ц о в В.Д. - В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., „Наука“, 1982, с. 121-129.

В работе описывается новый комплекс аппаратуры для выделения, очистки и измерения микроколичеств аргона из твердых образцов, созданный в ИГГД АН СССР на базе нового отечественного масс-спектрометра МИ-1330. Комплекс состоит из системы выделения с молибденовым тиглем в поле ВЧ-генератора, системы дозирования трассера, цельностальной системы очистки и системой напуска и масс-спектрометра МИ-1330 „on line“.

Конструктивные особенности всего комплекса в целом обеспечивают хорошие рабочие параметры: бланк установки составляет по  $^{40}\text{Ar}$   $2.10^{-8}$  см<sup>3</sup>, чувствительность в статистическом режиме  $1.3 \cdot 10^{-6}$  А/Па, достаточная разрешающая способность на низких уровнях (вклад хвоста пика  $^{40}\text{Ar}$  в  $^{38}\text{Ar}$  не более  $10^{-5}$ ); низкие собственные фоны; отсутствие „эффекта памяти“ по аргону. Калибровка трассера  $^{38}\text{Ar}$  проводилась по эталонам ВТ-А70 и Урал-3. Используемые навески не превышали 50 мг, при этом количество  $^{40}\text{Ar}$  в среднем 2 нг измерялось с погрешностью воспроизводимости  $\sim 1\%$ . Лит. - 3, ил. - 5, табл. - 3.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЯДЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Утверждено к печати Институтом геологии  
и геохронологии докембрия АН СССР

Редактор издательства Т.П. Жукова

Художник Г.В. Смирнов

Технический редактор Е.В. Поликтова

Корректоры А.А. Гинзбург и Г.В. Семерикова

ИБ № 20315

Подписано к печати 28.10.82. М-24618. Формат 60x90 1/16. Бумага  
офсетная № 1. Печать офсетная. Печ. л. 8 1/2 = 8,50 усл. печ. л. Усл.  
кр.-отт. 8,75. Уч.-изд. л. 8,81. Тираж 750. Изд. № 8112. Тип. зак. 1539.  
Цена 1 р. 40 к.

Ленинградское отделение издательства „Наука“  
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

---

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства „Наука“  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

1р. 40 к.

3938



«НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ  
ОТДЕЛЕНИЕ