

И. Е. СТАРИК

550.35 + 553.1

074

**РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО
ВРЕМЕНИ**

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует	По чьей вине
38	12 снизу	$4,65 \times 10^{-}$	$4,65 \times 10^{-10}$	типогр.
40	таблица 6	$\times 10^{10} \text{ г}^{-1}$	$\lambda_U \times 10^{10} \text{ г}^{-1}$	типогр.
98	15 сверху	таблице 30	таблице 32	ред.
173	9 сверху	Бетти	Летти	коррект.

И. Е. Старик. Радиоактивные методы определения геологического времени.

Проф. И. Е. СТАРИК

Доктор химических наук

550.93

РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ

2104
661



ГОНТИ НКТП СССР
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД 1938 МОСКВА

Книга является критическим обзором существующих радиоактивных методов определения геологического возраста и предназначена для ознакомления широких кругов физиков, химиков и геологов с этой еще мало известной у нас проблемой. Кроме того эта книга может служить пособием для химиков радиологов, желающих пополнить и углубить свои познания в этой области.

ОТ АВТОРА

В последнее время проявляется большой интерес к проблеме определения возраста пород радиоактивным методом. На последнем геологическом конгрессе, состоявшемся в 1937 г. в Москве, создана Международная комиссия по определению возраста пород. Можно ожидать, что работы в этом направлении у нас в Союзе получат развитие в ближайшее время. В связи с этим я надеюсь, что появление этой книги своевременно.

По данной проблеме имеются лишь две обстоятельные, но, к сожалению, уже несколько устаревшие иностранные книги: G. Kirsch, *Radioaktivität und Geologie* (1928); *The Age of the Earth*, Bull. of the Nat. Research Council, № 80 (1931).

В настоящей монографии я поставил себе целью наново систематизировать имеющийся материал и представить его в критическом освещении. Для этого потребовалось проработать многочисленные иностранные и русские литературные источники. Проводившиеся мною в ЦНИГРИ в течение последних лет совместно с сотрудниками Н. М. Сегель, О. С. Меликовой, А. С. Смагиной-Старик и В. В. Верещагиным экспериментальные работы в значительной мере облегчили поставленную задачу.

Составленные впервые по моему предложению А. М. Баниным номограммы для вычисления возраста значительно сократили время, затрачиваемое на расчеты, и это позволило мне вновь произвести большое количество вычислений. В настоящей книге номограммы представлены в значительно уменьшенном виде лишь для иллюстрации их характера. Приложение номограмм надлежащего размера, пригодных для расчетов, значительно удорожило бы книгу. Отдельное издание номограмм осуществляется в ЦНИГРИ.*

Результаты определений возраста я излагаю с чисто методической, а не геологической точки зрения.

Кроме приведенной в конце каждой главы специальной журнальной литературы следует указать по вопросам, связанным с учением о радиоактивности, следующие общие курсы:

E. Rutherford, J. Chadwick and C. Ellis. *Radiations from Radioactive Substances*. Cambridge (1930).

Marie Curie. *Radioactivité*. Paris (1935).

St. Meyer u. E. Schweidler. *Radioaktivität* (1927).

K. W. Kohlrusch, *Radioaktivität*. Leipzig (1928).

Г. Гевеши и Ф. Панет. *Радиоактивность*. НХТИ. Ленинград, 1925 г. (перевод с немецкого).

* Центральный Научно-Исследовательский Геолого-Разведочный Институт, Ленинград, В. О., Средний пр., 72.

Д. Чедвик. Радиоактивность и радиоактивные вещества. Химтеорет, Ленинград (1935).

Считаю своим долгом выразить искреннюю благодарность проф. В. Г. Хлопину, давшему ряд ценных советов и указаний, и большую признательность проф. В. А. Тартаковскому за помощь при выработке нового способа вычисления возраста, а также В. В. Верещагину, М. Л. Яценко и Ф. Е. Старик, оказавшим мне техническую помощь.

Отсутствие аналогичных работ в мировой литературе в особенности затруднило составление этой монографии; в ней, несомненно, могут быть упущения, и я с большой признательностью приму все указания на необходимость исправлений и дополнений.

И. Старик

ВВЕДЕНИЕ

Прошло сравнительно немного времени с момента открытия радиоактивности, а несмотря на это мы являемся свидетелями проникновения идей, связанных с радиоактивным распадом, почти во все смежные научные дисциплины. Это явление не случайное и не является результатом преувеличения значения радиоактивности в системе наших знаний. В дальнейшем идеи радиоактивности несомненно проникнут еще глубже в основы наших представлений.

Обычно значение радиоактивности связывают, главным образом, с развитием вопроса о строении атома. Не меньшее значение приобретают радиоэлементы в качестве „индикаторов“ при исследовании самых разнообразных явлений в природе. С открытием радиоактивности мы получили новый мощный метод изучения природных процессов, который позволил проникнуть в бывшие ранее мало доступными для изучения области „бесконечно малых“ количеств вещества и „бесконечно больших“ отрезков времени. Присущее атомам радиоэлементов свойство распадаться ограничивает время их существования и позволяет изучать процессы во времени; мертвая природа приобретает свою историю. Чувствительность же радиоактивных методов дает возможность определять количества вещества до 10^{-20} г и, следовательно, охватить совершенно новую область явлений. В этом заключается исключительное значение открытия радиоактивности.

Применение радиоактивного метода исследований в смежных областях знания ранее встречало некоторые возражения. Радиоактивность потребовала перестроить мышление — заменить статические представления динамическими. Необычным также было представление о „невесомом“ веществе, так как количества исследуемых радиоэлементов бывают столь малыми, что не представляется возможным их определить привычным для нас способом — взвешиванием. К тому же, при первых попытках применения радиоэлементов в качестве „индикаторов“, встречались трудности, и лишь благодаря длительной работе наиболее смелых и упорных исследователей была установлена точность и надежность получаемых результатов. Такова история и вопроса об определении возраста пород радиоактивными методами. Мысль гениального П. Кюри о процессе радиоактивного распада как эталоне времени, независимо высказанная Резерфордом, была экспериментально подтверждена Болтвудом, который предложил „свинцовый метод“. Вскоре Стрёт установил зависимость количества гелия в минералах от возраста последних и положил начало развитию „гелиевого метода“. Впоследствии появился еще ряд методов, позволяющих определять геологическое время. Первые же полученные результаты показали правильность радиоактивного

метода, но последующее накопление данных встретило препятствие. С одной стороны, были сделаны принципиальные возражения против радиоактивного метода, с другой — получалось несогласие между данными, полученными радиоактивными и геологическими методами. Необходимо отметить, что появившиеся в течение этого времени работы большей частью не ставили своей специальной целью определение возраста пород. Большинство работ было чисто аналитических, с вполне достаточной для этих целей точностью, но недостаточной для определения возраста. Дальнейшие успехи в развитии этого вопроса зависели от усовершенствования методов работы и уточнения значений радиоактивных констант. Большие достижения в развитии этой проблемы можно отметить, начиная с 1931 года. К этому времени повысилась чувствительность методов определения малых количеств урана, тория, свинца и гелия, а также уточнились представления о природе радиоэлементов. Значительное внимание исследователей было уделено выбору критериев степени пригодности исследуемых образцов для целей определения их возраста. Большую роль в успешном развитии этой проблемы сыграли из иностранных авторов Лен, Стрёт, Джоли Холмс, Кирш, Панет, Урри, Гевеши, Лаусон, Эльсворт, Коваржик, Гехт, Феннер, Марбл, Астон, Демпстер, Бакстер, Генигшмит, Розе и др., а в СССР — Вернадский, Хлопин, Герлинг. Систематическое изучение этого вопроса дало уже свои плодотворные результаты. В настоящее время достоинства радиоактивных методов определения возраста пород не вызывают сомнений. В дальнейшем мы увидим, что каждый из имеющихся радиоактивных методов, обладает различной достоверностью, но все получаемые результаты являются единственно надежными в разрешении вопросов геохронологии.

Систематическим изучением вопроса определения возраста пород радиоактивным методом у нас в Союзе начали заниматься сравнительно недавно. Лишь в 1932 году организовалась под председательством В. И. Вернадского*, живо заинтересовавшегося этой проблемой, специальная междоуведомственная комиссия по определению возраста, одним из инициаторов которой являлся автор. В состав этой комиссии вошли представители Академии Наук СССР, Государственного Радиового Института (ГРИ) и Центрального Научно-исследовательского Геолого-Разведочного Института (ЦНИГРИ). Для дальнейшего успешного развития работ по определению возраста пород необходимо было вооружиться более совершенными методами. В этом направлении и велась работа. В настоящее время подготовительную работу можно считать почти законченной и представляется возможным приступить к систематическому получению данных о возрасте пород территории нашего Союза.

* W. Vernadsky, Les problèmes de la radiogéologie, Exposés de Géologie, Paris (1935); W. Vernadsky, Die Radioaktivität und die neuen Probleme der Geologie, Zeitschr. f. Elektrochemie №8a, 519 (1932).

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО РАДИОАКТИВНОСТИ И РАСПРОСТРАНЕННОСТИ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Под радиоактивностью мы понимаем способность атомов некоторых элементов самопроизвольно распадаться с образованием атомов новых элементов. В настоящее время следует различать искусственную и естественную радиоактивность. Естественная радиоактивность является свойством, присущим некоторым элементам. Искусственная же радиоактивность возбуждается у большинства обычных элементов, но лишь при воздействии на них теми или иными лучами. Искусственная радиоактивность была открыта Ирен Кюри-Жолио и Ф. Жолио¹ (1934 г.). В дальнейшем при изложении вопросов, связанных с естественной радиоактивностью, мы будем обозначать ее просто как радиоактивность. Термин „искусственная радиоактивность“ в отличие от „естественной радиоактивности“ мы сохраним полностью.

Всякий радиоактивный распад сопровождается выделением какого-либо рода лучей. При естественном радиоактивном распаде до сего времени обнаружены лучи альфа (α), бета (β) и гамма (γ), а также и вторично образованные ими лучи. При искусственном распаде появился новый вид лучей — позитроны, обнаруженные в природе лишь при изучении космических лучей (Андерсон²) и являющиеся, согласно существующим представлениям, вторично образованными. Природа космических лучей нам до сего времени неизвестна. Имеющиеся наблюдения показывают, что космические лучи возникают далеко за пределами земной атмосферы. Из большого числа гипотез об их происхождении, как указывает Комптон, ни одна не получила достаточно экспериментального подтверждения для ее общего признания³.

При рассмотрении радиоактивного метода определения возраста пород нас могут интересовать, главным образом, излучения, происходящие при естественном радиоактивном распаде. Влияние искусственной радиоактивности и космических лучей на распад радиоэлементов в природе в настоящее время рисуется незначительным. Воздействие позитронов и нейтронов на природные процессы не обнаружены. Основным типом лучей, с которым приходится иметь дело при рассмотрении проблемы возраста пород, являются α -лучи.

Альфа-лучи являются положительно заряженными ядрами гелия. Дальность пробега α -частиц в воздухе колеблется от 8,62 см (ThC') до 1,2 см (Sm) при 15°С и нормальном давлении. Дальностью пробега называется максимальное расстояние, которое α -частица способна пролететь в газообразной, жидкой, или твердой средах. Величина пробега α -лучей в жидкостях и твердых телах весьма незначительна и уменьшается с увеличением плотности вещества. По сравнению с α -лучами энергия β - и γ -лучей незначительна.

β -Лучи являются электронами и обладают массой, равной $1/1834$ массы атома водорода. Скорость различных β -лучей колеблется от 0,3 до 0,98 скорости света. Проникающая способность β -лучей значительно больше, чем у α -лучей, и зависит от их скорости. β -Лучи подразделяются на „жесткие“ с большой проникающей способностью и „мягкие“ — легко поглощаемые.

Испускание γ -лучей не вызывает превращения элементов, а лишь сопровождает этот процесс. По своим свойствам γ -лучи очень близки к рентгеновским лучам. Чем короче длина волны, тем больше способность проникновения их через материю. γ -Лучи аналогично β -лучам подразделяются на жесткие и мягкие лучи.

При прохождении через вещество β -лучи образуют вторичные лучи. Точно также известны вторичные α -лучи, образующиеся под действием α -лучей; последние носят название δ -лучей. Следует еще упомянуть про атомы отдачи. Когда α -частица вылетает из атома, то последний испытывает отдачу и летит в обратном направлении с некоторой кинетической энергией. Атомы отдачи образуются также при вылете β -лучей, но кинетическая энергия их очень мала.

Все перечисленные выше виды лучей обладают способностью ионизировать воздух, воздействовать на фотографическую пластинку и производить химическое действие. Кроме того, всякое выделение лучей сопровождается тепловым эффектом. Преимущественно изучалась ионизационная способность, так как на этом свойстве лучей основаны все определения радиоактивности. Действие лучей на фотографическую пластинку изучалось, главным образом, с точки зрения выяснения природы α - и β -лучей. Химическому действию радиоактивных лучей посвящено большое число работ⁴, главным образом, Линда, Мунда и Кайлана.

В настоящее время собран значительный материал по действию α - и β -лучей на органические и неорганические препараты. В результате исследований, Линдом дана теория протекающих при этом процессов. К сожалению, до сего времени почти не изучена роль химического действия радиоактивных лучей в природных явлениях. Представляют интерес лишь экспериментально изученные газовые реакции и разложение воды под действием радиоактивных лучей, имеющие существенное значение в природе:

- 1) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons (2\text{H}_2\text{O})$
- 2) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
- 3) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$
- 4) $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$
- 5) $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{CO}) (?)$
- 6) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Влияние радиоактивных излучений на химические процессы в природе, вероятно, значительное. Достаточно указать на воздействие радиоактивных лучей на воду, при котором происходит выделение кислорода, сопровождающее все окислительные процессы. Воздействия радиоактивных веществ на природные обра-

зования легко обнаруживаются по плеохроническим ореолам, которые часто наблюдаются в слюдах.

На тепловое действие радиоактивных лучей впервые указали Пьер Кюри и Лаборд (1903 г.). Они определили калориметром Бунзена тепловой эффект, производимый 1 г радия. Впоследствии Рёзерфорд и Робинзон⁵ показали, что тепловой эффект обусловлен, главным образом, потерей энергии α -лучами. По данным Рёзерфорда и Робинзона энергия излучения радия и продуктов его распада, находящихся с ним в равновесии, распределяется следующим образом: 92,1% энергии приходится на α -лучи, 3,2% на β -лучи и 4,7% — на γ -лучи. Если мы имеем несколько α -излучателей, то тепловые эффекты, производимые каждым из них, суммируются. Количество тепла, выделяемое 1 атомом урана при превращении его в свинец, составляет $7,1 \times 10^{-5}$ эргов. Если учесть, что в 1 г урана находится $6,06 \times 10^{23}$ атомов, то 1 г урана при полном своем превращении выделяет энергию, равную $4,3 \times 10^{19}$ эргов или 10^{12} калорий. Эти данные показывают, насколько большой запас энергии сосредоточен в радиоактивных веществах. Совершенно очевидно, что выделяющаяся энергия при радиоактивном распаде играет весьма существенную роль в энергетическом балансе нашей планеты.

Правило сдвига и изотопы. Выделение α - и β -лучей происходит в результате атомного распада и сопровождается изменением заряда ядра атома. При вылете α -частицы происходит потеря 2 положительных зарядов и, следовательно, уменьшение порядкового номера на 2 единицы. Кроме того, при выделении α -частицы масса атома уменьшается на 4 единицы (приближенно), так как α -частица является положительно заряженным ядром гелия, атомный вес которого равен 4,002. Масса β -лучей очень мала, и при их вылете мы можем заметить лишь изменение заряда атома и увеличение порядкового номера на 1 единицу. Указанные 2 типа распада полностью охватывают все наблюдаемые до сего времени случаи естественных радиоактивных превращений.

Отмеченная закономерность — „правило сдвига“ — одно из основных обобщений в учении о радиоактивности привела к учению об изотопии. Действительно, если распад атома сопровождается вылетом одной α -частицы и двух β -частиц, то атомы как распавшийся, так и в конечном итоге образующийся имеют одинаковые порядковые номера и, следовательно, обладают одинаковыми химическими свойствами, но отличаются по массе и радиоактивным свойствам.

Открытие изотопии дало возможность объяснить нецелые атомные веса элементов существованием смеси изотопов, находящихся не в равных количествах. Но дальнейшее углубленное изучение изотопического состава ряда элементов показало все же, что атомные веса в действительности не являются целыми числами. В 1927 г. Астон объяснил это тем, что при образовании сложного атома происходит потеря энергии, а параллельно уменьшается его масса. Согласно теории относительности энергия E

равна mc^2 , и, следовательно, при потере энергии, равной ΔE , происходит уменьшение массы, равное $\frac{\Delta E}{c^2}$. Разность между массой образовавшегося ядра и суммой масс α -частиц, протонов и нейтронов, входящих в состав ядра, называют дефектом массы. При увеличении порядкового номера дефекты масс возрастают, но в области радиоактивных элементов они уменьшаются.

Радиоактивные элементы. До последнего времени радиоактивные свойства обнаружены лишь у незначительного числа элементов, расположенных, главным образом, в двух последних

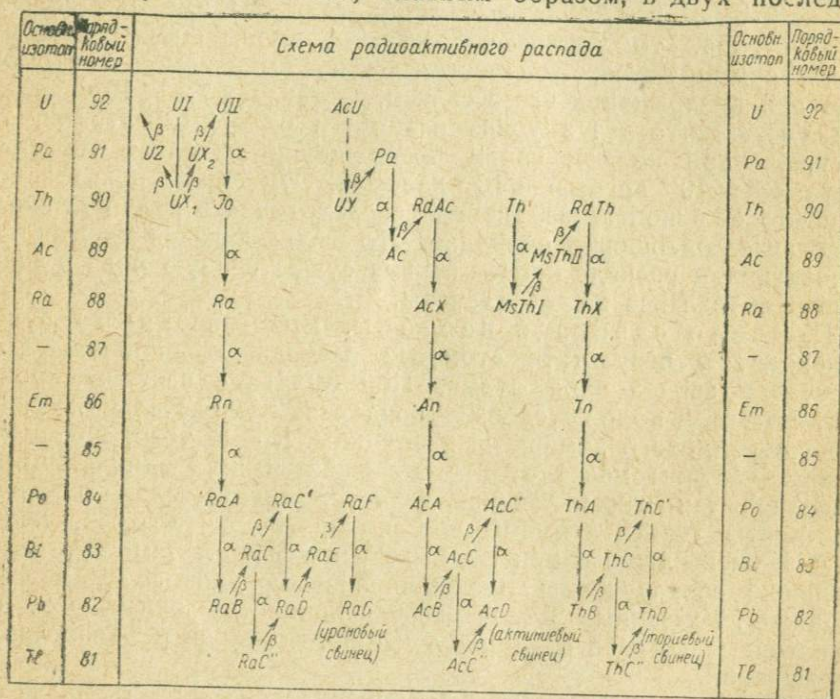


Рис. 1.

рядах периодической таблицы Менделеева. Большинство радиоэлементов является продуктами распада трех материнских веществ — урана, тория и актиноурана. Все три материнские вещества являются наиболее долго живущими радиоэлементами. Конечными продуктами их распада являются неактивные свинцы — ториевый, урановый и актиниевый. За исключением эманации все радиоэлементы являются твердыми телами.

На рисунке 1 изображена схема распада всех трех рядов. Стрелки указывают последовательность превращений. Рядом со стрелками обозначен род лучей, сопровождающих превращение. В столбцах, расположенных справа и слева, указаны названия основных изотопов и их порядковые номера. Мы видим, что при распаде образуется ряд изотопов одного и того же элемента и вместо 42 радиоэлементов имеется всего лишь 10 типов хими-

ческих элементов. Кроме указанных 42 радиоэлементов установлена радиоактивность трех одиночностоящих элементов — калия, рубидия и самария. Природа радиоактивности этих элементов еще не выяснена. Несколько необычным представляется радиоактивность калия и рубидия, если принять во внимание их положение в периодической системе элементов, так как мы связываем радиоактивные свойства с тяжелыми элементами. Согласно Гевеши⁶, радиоактивность калия объясняется присутствием изотопа ^{40}K , который испускает β -лучи, и, таким образом, при распаде образуется изотоп кальция — ^{40}Ca . Окончательное экспериментальное подтверждение этого сделано Смитом и Геммендингером^{6а}. Объяснение радиоактивности одиночностоящих элементов с β -распадом до сего времени встречало ряд трудностей. В настоящее время, после открытия искусственной радиоактивности, появились новые факты, позволяющие объяснить радиоактивность калия и рубидия. Гевеши считает, что в периоды, предшествовавшие образованию земли, элементы подвергались действию нейтронов и поэтому образовались все изотопы элементов, которые мы можем теперь искусственно получить. После прекращения действия нейтронов все неустойчивые изотопы исчезли и остались лишь изотопы ^{40}K и ^{86}Rb , которые не успели распасться и являются причиной радиоактивности калия и рубидия.*

Теория распада. Предложенная Рёзерфордом и Содди теория радиоактивного распада позволяет установить связь между отдельными радиоэлементами в ряду распада и закономерность их образования. На основании теории распада мы имеем возможность делать заключение о количественных соотношениях между числами атомов образующихся радиоэлементов. В основе теории распада лежит доказанное всеми работами по радиоактивности положение: число распадающихся в данный момент атомов какого-либо радиоэлемента пропорционально наличному количеству его атомов. Фактор пропорциональности является постоянной величиной, характерной для каждого радиоэлемента, не зависящей от внешних условий и называется константой распада — λ . Обратная величина константы распада называется средней продолжительностью жизни — τ . Наиболее употребительной константой является T — период полураспада — время, в течение которого распадается половина имеющихся в наличии атомов. Между константами λ , T и τ существует зависимость, которая позволяет, зная одну из них, найти остальные:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \frac{\ln 2}{T} = 0,693147 \cdot \frac{1}{T}$$

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{T}{\ln 2} = 1,44269 \cdot T$$

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = 0,693147 \cdot \frac{1}{\lambda} = 0,693147 \cdot \tau$$

* В настоящее время установлено, что радиоактивным изотопом рубидия является ^{87}Rb , [W. Smythe and A. Hemmendinger, Phys. Rev., 51, 1052 (1937)].

Т а б л и ц а I a
Радиоактивные константы

Элемент	Символ	Ат. вес	Ат. ном	Прогон. число	Род излучен.	Период полураспада T	Константа распада λ	Средняя продолжительность жизни τ
Р я д у р а н а								
Уран I	UI	238,07*	92	238	α	4,4×10 ⁹ г. (1,4×10 ¹⁷ сек)	1,6×10 ⁻¹⁰ г. ⁻¹ (5,0×10 ⁻¹⁸ сек ⁻¹)	6,3×10 ⁹ г. (2,0×10 ¹⁷ сек)
Уран X ₁	UX ₁	—	90	234	β	24,5 дн. (2,12×10 ⁶ сек)	2,83×10 ⁻² дн. ⁻¹ (3,28×10 ⁻⁷ сек ⁻¹)	35,4 дн. (3,05×10 ⁶ сек)
Уран X ₂ ок. 99,65%	UX ₂	—	91	234	β	1,14 мин (68,4 сек)	0,61 мин ⁻¹ (1,01×10 ⁻² сек ⁻¹)	1,64 мин (98,7 сек)
Уран Z ок. 0,3%	UZ	—	91	234	β	6,7 ч (2,4×10 ⁴ сек)	0,103 ч ⁻¹ (2,87×10 ⁻⁵ сек ⁻¹)	9,7 ч. (3,5×10 ⁴ сек)
Уран II	UII	—	92	234	α	3×10 ⁵ г. (9,4×10 ¹² сек)	2,3×10 ⁻⁶ г. ⁻¹ (7,4×10 ⁻¹⁴ сек ⁻¹)	4,3×10 ⁵ г. (1,4×10 ¹³ сек)
Ионий	Io	—	90	230	α	8,3×10 ⁴ г. (2,6×10 ¹² сек)	8,3×10 ⁻⁶ г. ⁻¹ (2,6×10 ⁻¹³ сек ⁻¹)	1,2×10 ⁵ г. (3,8×10 ¹² сек)
Радий	Ra	226,05*	88	226	α	1590 г. (5,02×10 ¹⁰ сек)	4,36×10 ⁻⁴ г. ⁻¹ (1,38×10 ⁻¹¹ сек ⁻¹)	2295 г. (7,24×10 ¹⁰ сек)
Радон	Rn	—	86	222	α	3,825 дн. (3,305×10 ⁵ сек)	0,1812 дн. ⁻¹ (2,097×10 ⁻⁶ сек ⁻¹)	5,518 дн. (4,768×10 ⁵ сек)
Радий А	RaA	—	84	218	α	3,05 мин (183 сек)	0,227 мин ⁻¹ (3,78×10 ⁻³ сек ⁻¹)	4,40 мин (264 сек)
Радий В	RaB	—	82	214	β	26,8 мин (1,61×10 ³ сек)	2,59×10 ⁻² мин ⁻¹ (4,31×10 ⁻⁴ сек ⁻¹)	38,7 мин (2,32×10 ³ сек)
Радий С	RaC	—	83	214	α, β	19,7 мин (1,18×10 ³ сек)	3,51×10 ⁻² мин ⁻¹ (5,86×10 ⁻⁴ сек ⁻¹)	28,5 мин (1,71×10 ³ сек)
Радий С'	RaC'	—	84	214	α	ок. 10 ⁻⁶ сек	10 ⁻⁶ сек ⁻¹	10 ⁻⁶ сек
Радий С''	RaC''	—	81	210	β	1,32 мин (79,2 сек)	0,525 мин ⁻¹ (8,7×10 ⁻³ сек ⁻¹)	1,9 мин (115 сек)
Радий D	RaD	—	82	210	β	22 г. (6,94×10 ⁸ сек)	0,0315 г. ⁻¹ (1,00×10 ⁻⁹ сек ⁻¹)	31,7 г. (1,00×10 ⁹ сек)
Радий E	RaE	—	83	210	β	4,9 дн. (4,26×10 ⁵ сек)	0,141 дн. ⁻¹ (1,63×10 ⁻⁶ сек ⁻¹)	7,07 дн. (6,13×10 ⁵ сек)
Радий F	RaF	—	84	210	α	140 дн. (1,21×10 ⁷ сек)	4,95×10 ⁻³ дн. ⁻¹ (5,73×10 ⁻⁸ сек ⁻¹)	202 дн. (1,75×10 ⁷ сек)
Радий G (урановый свинец, Pb ₂₀₆)	RaG	206*	82	206	н	е а к т и в н ы й	т и в н ы й	т и в н ы й
Р я д а к т и н и я								
Актиноуран	AcU	—	92	235*	α	4—4,3×10 ⁸ г.* (1,3—1,4×10 ¹⁶ сек)	1,73—1,6×10 ⁻⁹ г. ^{-1*} (5,1—5,5×10 ⁻¹⁷ сек ⁻¹)	5,8—6,25×10 ⁸ (1,8—2×10 ¹⁶ сек)
Уран Y	UY	—	90	231	β	24,6 ч (8,88×10 ⁴ сек)	2,82×10 ⁻² ч ⁻¹ (7,81×10 ⁻⁶ сек ⁻¹)	35,5 ч (1,28×10 ⁵ сек)
Протактиний	Pa	231*	91	231	α	3,2×10 ⁴ г. (1,01×10 ¹² сек)	2,17×10 ⁻⁵ г. ⁻¹ (6,86×10 ⁻¹³ сек ⁻¹)	4,6×10 ⁴ г. (1,46×10 ¹² сек)
Актиний	Ac	—	89	227	β	13,5 г. (4,23×10 ⁸ сек)	5,15×10 ⁻² г. ⁻¹ (1,63×10 ⁻⁹ сек ⁻¹)	19,4 г. (6,12×10 ⁸ сек)
Радиоактиний	RdAc	—	90	227	α	18,9 дн. (1,63×10 ⁶ сек)	3,66×10 ⁻² дн. ⁻¹ (4,24×10 ⁻⁷ сек ⁻¹)	27,3 дн. (2,36×10 ⁶ сек)
Актиний X	AcX	—	88	223	α	11,2 дн. (9,7×10 ⁵ сек)	6,17×10 ⁻² дн. ⁻¹ (7,14×10 ⁻⁷ сек ⁻¹)	16,2 дн. (140×10 ⁶ сек)
Актинон	Ap	—	86	219	α	3,92 сек	0,177 сек ⁻¹	5,66 сек
Актиний А	AcA	—	84	215	α	2×10 ⁻³ сек	347 сек ⁻¹	2,88×10 ⁻³ сек
Актиний В	AcB	—	82	211	β	36,0 мин (2,16×10 ³ сек)	1,93×10 ⁻² мин ⁻¹ (3,21×10 ⁻⁴ сек ⁻¹)	51,9 мин (3,12×10 ³ сек)
Актиний С	AcC	—	83	211	α, β	2,16 мин (130 сек)	0,321 мин ⁻¹ (5,35×10 ⁻³ сек ⁻¹)	3,12 мин (187 сек)
Актиний С'	AcC'	—	84	211	α	ок. 5×10 ⁻³ сек	ок. 140 сек ⁻¹	ок. 7×10 ⁻³ сек
Актиний С''	AcC''	—	81	207	β	4,76 мин (286 сек)	0,145 мин ⁻¹ (2,43×10 ⁻³ сек ⁻¹)	6,87 мин (412 сек)
Актиний D (актиниевый свинец, Pb ₂₀₇)	AcD	207*	82	207	н	е а к т и в н ы й	т и в н ы й	т и в н ы й

* См. текст в конце стр. 15.

Элемент	Символ	Ат. вес	Ат. ном.	Протоп. число	Род излучен.	Период полураспада T	Константа распада λ	Средняя продолжи- тельность жизни τ
Ряд тория								
Торий	Th	232,12	90	232	α	$1,8 \times 10^{10}$ г. ($5,6 \times 10^{17}$ сек)	$4,0 \times 10^{-11}$ г. ⁻¹ ($1,2 \times 10^{-18}$ сек ⁻¹)	$2,5 \times 10^{10}$ г. ($8,0 \times 10^{17}$ сек)
Мезоторий I	MsThI	—	88	228	β	6,7 г. ($2,1 \times 10^8$ сек)	0,103 г. ⁻¹ ($3,26 \times 10^{-9}$ сек ⁻¹)	9,7 г. ($3,05 \times 10^8$ сек)
Мезоторий II	MsThII	—	89	228	β	6,13 ч ($2,21 \times 10^4$ сек)	0,113 ч. ⁻¹ ($3,14 \times 10^{-5}$ сек ⁻¹)	8,84 ч ($3,18 \times 10^4$ сек)
Радиоторий	RdTh	—	90	228	α	1,90 г. ($6,0 \times 10^7$ сек)	0,365 г. ⁻¹ ($1,16 \times 10^{-8}$ сек ⁻¹)	2,74 г. ($8,65 \times 10^7$ сек)
Торий X	ThX	—	88	224	α	3,64 дн. ($3,14 \times 10^5$ сек)	0,190 дн. ⁻¹ ($2,20 \times 10^{-6}$ сек ⁻¹)	5,25 дн. ($4,54 \times 10^5$ сек)
Торон	Tn	—	86	220	α	54,5 сек	$1,27 \times 10^{-2}$ сек ⁻¹	78,7 сек
Торий А	ThA	—	84	216	α	0,14 сек	4,95 сек. ⁻¹	0,20 сек
Торий В	ThB	—	82	212	β	10,6 ч ($3,82 \times 10^4$ сек)	$6,54 \times 10^{-2}$ ч. ⁻¹ ($1,82 \times 10^{-5}$ сек ⁻¹)	15,3 ч ($5,51 \times 10^4$ сек)
Торий С	ThC	—	83	212	α, β	60,5 мин ($3,63 \times 10^3$ сек)	$1,15 \times 10^{-2}$ мин. ⁻¹ ($1,91 \times 10^{-4}$ сек ⁻¹)	87,3 мин ($5,24 \times 10^3$ сек)
Торий С'	ThC'	—	84	212	α	10^{-9} сек ??	10^9 сек ⁻¹ ??	10^{-9} сек ??
Торий С''	ThC''	—	81	208	β	3,1 мин (186 сек)	$2,24 \times 10^{-1}$ мин. ⁻¹ ($3,73 \times 10^{-3}$ сек ⁻¹)	4,47 мин (286,3 сек)
Торий D (ториевый свинец, Pb ₂₀₈)	ThD	208*	82	208	н	е а к т и в н ы й		

* См. текст в конце стр. 15.

Т а б л и ц а 1б

Радиоактивные константы одиночстоящих радиоэлементов

Элемент	Масса изотопа	Ат. ном.	Период полураспада T	Константа распада λ	А в т о р
Калий . . .	40	19	$1,8 \times 10^9$ г.	$3,8 \times 10^{-10}$ г. ⁻¹	Хлопин (по данным Брюэра и Нира)
Рубидий . .	87	37	$1,6 \times 10^{11}$ г.	$4,36 \times 10^{-12}$ г. ⁻¹	Хлопин (по данным Брюэра и Нира)
. . .	87	37	от 2×10^{11} до 4×10^{11} г.	от $1,7 \times 10^{-12}$ до $3,5 \times 10^{-12}$ г. ⁻¹	Ган, Штрассман, Валлинг
Самарий . .	150,43*	62	$1,2 \times 10^{12}$ г.	$5,7 \times 10^{-13}$ г. ⁻¹	Гевеши и Паля

Родоначалники радиоактивных рядов — уран, торий и актино-уран — обладают очень большой продолжительностью жизни. Продукты же распада этих радиоэлементов имеют очень малую продолжительность жизни по сравнению с ними. Образующиеся при распаде урана, тория и актиноурана радиоэлементы распадаются с постоянной для каждого из них скоростью. Вначале число образующихся атомов больше числа распадающихся, но через некоторое время наступает момент, когда число распадающихся и образующихся атомов делается равным, что носит название „радиоактивного равновесия“ и может быть выражено соотношением $N_0 \lambda_0 = N_1 \lambda_1$, где N_0 — число атомов, а λ_0 — константа распада материнского вещества; N_1 — число атомов, а λ_1 — константа распада дочернего вещества. Следовательно, при радиоактивном равновесии количество радиоэлементов — продуктов распада — будет находиться в определенном вышеуказанном соотношении с материнским веществом. Например, количество радия, находящегося в радиоактивном равновесии с ураном определяется следующим соотношением: $N_{Ra} = \frac{N_U \lambda_U}{\lambda_{Ra}}$. В данном случае мы имеем выражение для количества атомов радия. Если же мы хотим перейти к весовым соотношениям, то следует учесть разницу в атомных весах радия и урана.

В таблице 1а приведены значения радиоактивных констант, принятые в 1930 г. Международной Комиссией радиевых эталонов. В таблицу актиниевого ряда мною внесены некоторые изменения, так как за последние годы вопрос о происхождении этого ряда значительно выяснился. Самостоятельность актиниевого ряда в настоящее время несомненна. Значения T_{AcU} указаны на основании имеющихся вычислений этой константы. Кроме того в таблице 1б приведены значения периода полураспада калия и рубидия, вычисленные Хлопиным⁸ по данным Брюэра⁹ и Нира¹⁰, T_{Rb} , найденное Ганом, Штрассманом и Валлингом¹¹ и T_{Sm} , по данным Гевеши и Паля⁷.

Все сделанные изменения отмечены в таблице звездочками.

* Средний атомный вес.

Распространенность радиоэлементов в земной коре

Распространенность урана и тория в природе очень велика. Мы не знаем ни одной породы, ни минерала, ни вещества, в которых не находились бы уран и торий. Но следует принять во внимание чрезвычайно большую чувствительность радиометрических методов их обнаружения. Благодаря неравенству в чувствительностях методов определений обычных и радиоактивных элементов, вероятно, существует некоторая переоценка в относительной распространенности последних. При рассмотрении вопроса определения возраста для нас важен лишь факт всеобщей распространенности урана и тория, так как это позволяет применять радиоактивные методы к определению возраста всех природных образований.

Несмотря на большое количество определений содержания U и Th в породах, мы в настоящее время не имеем достаточно точных данных. В особенности это относится к торью, вследствие возникающих методических затруднений при его определениях. Все определения урана и тория произведены радиометрическим путем и основаны на том, что в исследованных породах существовало радиоактивное равновесие. Полученные результаты показывают два класса пород, резко отличных по содержанию в них радиоэлементов, — кислые и основные. В кислых породах содержание урана и тория больше, чем в основных. В изверженных породах Урри¹² принимает, как наиболее вероятное значение для содержания в них радия, $140 \cdot 10^{-14}$ г Ra на 1 г породы.

Произведенное Панетом и Кёком¹³ определение средней пробы, приготовленной Гевеши из 282 образцов пород, дало значение 128×10^{-14} г Ra на 1 г породы. Пигот¹⁴ нашел среднее содержание радия на основании около 100 определений пород из 16-ти точек равным 90×10^{-14} г/г породы.

Среднее содержание Ra, U и Th в различных породах по Холмсу приведено в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

	Ра $\times 10^{12}$ г на 1 г породы	U $\times 10^6$ г на 1 г породы	Th $\times 10^5$ г на 1 г породы
Кислые изверженные породы	3,1	9,1	2,9
Промежуточные формы породы	2,1	6,2	1,7
Основные породы	1,1	3,2	1,5
Осадочные породы	1,5—0,9	4,4—2,6	1,1—<1
Ультраосновные	0,5	1,47	—

Колебания в содержании Ra и Th в породах от средней величины достигают очень большой величины. Флетчер указывает, что в трахитах и туфах содержание Ra колеблется от $0,32 \times 10^{-12}$ до $1,40 \times 10^{-12}$, а тория — от 0,00 до $1,11 \times 10^{-5}$ г/г породы. В базальтах были определены содержания Ra, равные $2,1 \times 10^{-12}$ г Ra на 1 г по-

роды, что соответствует активности нормального гранита. По определениям же Урри в Кивенаванских базальтах содержание радия $0,85 - 2,17 \cdot 10^{-13}$ г на 1 г породы.

Таким образом, в различных базальтах содержание может отличаться на 2 порядка. Особенный интерес представляют результаты определений Флетчера¹⁵ 13 проб из Антарктики, так как различные по химическому составу породы, взятые из одного и того же места, содержат одно и то же количество радия и тория.

	Ra $\times 10^{12}$ в г	Th $\times 10^5$ в г
Базальты	2,13	1,45
Кенутлава	2,17	1,46
Щелочные трахиты . . .	2,16	1,30

Обычно принимаемое значение для отношения Th/U в породах, равное 2,3,—вероятно преуменьшено. Комлев¹⁶ считает на основании произведенных им определений U и Th в 110 образцах пород наиболее вероятным среднее значение $\frac{Th}{U} = 3$. По данным Гир-

ши¹⁷ и Урри¹⁸ $\frac{Th}{U} = 4$. Еще выше значение получается на основании произведенного Астоном определения изотопического состава обыкновенного свинца, если считать весь свинец радиоактивного происхождения; оно оказывается равным шести. В настоящее время трудно еще установить точное значение отношения Th/U, но, вероятно, оно изменится в сторону увеличения.

Таким образом приводимые средние содержания радия и тория являются лишь показателями распространенности этих элементов и характера их распределения в земной коре.

Не менее важным, чем степень распространенности радиоэлементов, является вопрос о форме их нахождения в породах. Имеющийся эмпирический и экспериментальный материал дает все основания считать, что уран и торий находятся в очень рассеянном состоянии и входят в кристаллические решетки минералов. Следует еще указать на неравномерность распределения урана и тория в породах; они обладают избирательной способ-

Т а б л и ц а 3

Элемент	Гранит в целом	Тяжелая фракция	Промежуточная фракция	Легкая фракция	Примечание
Th	$2,37 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-6}$	Содержание в г на 1 г породы
Ra	$4,98 \times 10^{-12}$	$8,9 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-11}$	$3,3 \times 10^{-12}$	
U	$1,46 \times 10^{-5}$	$2,62 \times 10^{-4}$	$6,76 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	

ностью входить в состав различных минералов, составляющих породу. Такую преимущественную приуроченность урана и тория к отдельным минералам показали Махе и Бамбергер¹⁹. Аналогичная работа проведена Пиготом²⁰ и автором. При анализе различных фракций одного гранита мною получено очень резкое отличие в их активности (см. табл. 3).

Т а б л и ц а 4
Наиболее распространенные торий- и уран-содержащие минералы

Название	Химическая характеристика	Местонахождение	Содержание в %	
			U	Th
О к с и				
Разновидности группы уранов: уранинит, ульманит, клевит, ниенит, бреггерит, кораллит, урановая смоляная руда	U_3O_8 или U_2O_5 и SiO_2 , Fe, Ca, Mg, Sb, As, V, Sn, Ti, Pb, Bi, редкие земли	СССР, Иохимсталь (Чехословакия), Катанга (Бельгийское Конго), Корнуэлс (Англия), Медвежье озеро (Канада)	50—78	0—14
Торианит	Твердый раствор ThO_2 и UO_2	Цейлон	9—10,5	72—79
П р о д у к т ы р а з л о ж е н и я				
Беккерелит	$UO_3 \cdot 2H_2O$	Катанга (Бельгийское Конго)	72	—
Гуммит	Продукт изменения уранинита. Состав точно не установлен	Иохимсталь (Чехословакия), Саксония, СССР	50—65	—
Иттрогуммит	Окись Y и U, продукт разложения клевета	Норвегия	20	—
Кюриит	$2PbO \cdot 5UO_3 \cdot 4H_2O$	Бельгийское Конго	55,5	—
Пильбарит	$PbO \cdot UO_2 \cdot ThO_2 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	Австралия	ок. 27	ок. 31
Ураноферит	$(Bi_2O_3)_2 \cdot 2UO_3 \cdot 3H_2O$	Саксония	42	—
С у л ь ф а т ы				
Уранопилит	Вероятно $6UO_3 \cdot SO_3 \cdot 16(17)H_2O$	Саксония, Чехословакия, Колорадо	64	—
Уранокальцит	Сульфат урана, меди и кальция	Чехословакия, Саксония	32	—
К а р б о н а т ы				
Ураноталлит	$U(CO_3)_2 \cdot 2CaCO_3 \cdot 10H_2O$	Чехословакия	32,6	—
Рутерфордин	$(UO_2) \cdot CO_3$	Африка	69,5	—
С и л и к а т ы				
Уранофан	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 7H_2O$	Саксония, Канада, Норвегия, Испания, Сирия, Бавария, США, СССР	43—55	—
Склодовскит	$MgO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 7H_2O$	Бельгийское Конго	—	—
Соддит	$12UO_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 14H_2O(?)$	Бельгийское Конго, Мадагаскар, СССР, Норвегия, Цейлон,	71	—
Торит и оранжеит	$ThSiO_4$	Норвегия, Цейлон, США, Мадагаскар	1—9	66
Ураноторит	Разновидность торита, богатая ураном	Норвегия, США,	15	46
Макинтошит и торогумит	Силикат Th, U, Pb и редких земель, продукт превращения торита	Тексас, Западная Австралия	18—20	36—42

Название	Химическая характеристика	Местонахождение	Содержание в %	
			U	Th
Ортит	Силикат Al, Fe, Ca, Th и редких земель	СССР, США, Финляндия, Швеция	0,1	2
Чевкинит	Титаносиликат редких земель и Fe (Ca, Fe) $Ca_2(Si,Ti)_2O_{10}$	СССР, Индия, Виргиния	—	до 20
Циртолит	Силикат Zr, Ca и редких земель (измененный циркон)	Норвегия, Швеция, СССР, Цейлон, Мадагаскар	2,4	0,3
Иттриалит	Силикат Y, Th	Тексас	0,7—1,4	10
Мозандрит	Титаносиликат редких земель, Zr, Ca, Na	Норвегия	0,04	0,34
Джонструпит	Титаносиликат Ce, Ca, Zr, Na	Норвегия	—	0,79
Ловчоррит	Титаносиликат редких земель, кальция и натрия (близок к мозандриту)	СССР	0,01—0,07	0,3—1,2
Эвдиалит	Метасиликат Zr, Fe(Mn), Ca, Ce, Na, Cl	СССР, Норвегия, Гренландия, Мадагаскар	ок. 0,01	$6,10^{-3}$
Циркон	Силикат циркония, $ZrSiO_4$	СССР, Канада, Мозамбик, Цейлон, США	0—0,9	0—1,96
Малакон	Состав неясен, близок к пиркону	СССР, Норвегия, США	—	1,15
Альвит	Разновидность циртолита	Норвегия	—	4,95
Тритомит	Фторосиликат Th, Ce, Ca, Fe, B	Норвегия	0,06	5—8
Эрдманнит	Боросиликат Fe, Ca	Норвегия	—	9,9
Ф о с ф а т ы				
Фосфоруранилит	$(UO_2)_3 \cdot P_2O_8 \cdot 6H_2O$	Сев. Каролина	60	—
Озенит	$Ca(UO_2)_2 \cdot P_2O_8 \cdot 8H_2O$	СССР, Португалия, Мадагаскар, Франция, Англия	46—51,6	—
Ураноцирцит	$Ba(UO_2)_2 \cdot P_2O_8 \cdot 8H_2O$	Саксония, Мадагаскар, СССР	46	—
Торбернит (хальколит)	$Cu(UO_2)_2 \cdot P_2O_8 \cdot 8H_2O$	СССР, Португалия, Иохимсталь, Саксония	ок. 50	—
Стасит	$4PbO \cdot 8UO_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 12H_2O$	Бельгийское Конго	46	—
Парсонит	$2PbO \cdot UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$	Бельгийское Конго	24,7	—
Монацит	Ортофосфат цериевых редких земель, $CePO_4$	Бразилия, Индия, СССР, США	0—0,8	до 25
Ксенотим	YPO_4 , Ce, Fe, Ca, Si, Th, U	Норвегия, Индия, Швеция, Бразилия	0,5—3	0,5—3
А р с е н а т ы				
Вальпургин	Вероятно $3UO_2 \cdot 5Bi_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 12H_2O$	Саксония, Чехословакия, СССР	ок. 18	—
Треггерит	$(UO_2)_3 \cdot (AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Саксония, СССР	ок. 53	—

Название	Химическая характеристика	Местонахождение	Содержание в %	
			U	Th
Ураноспинит Цейнерит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Саксония СССР, Саксония, Чехословакия, США	ок. 49 ок. 50	— —
В а н а д а т ы				
Карнотит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (количество воды точно неизвестно)	Бельгийское Конго, Колорадо, США, СССР	ок. 50	—
Тюямунит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}?$	СССР	52,5	—
Уванит	$2\text{UO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	США	—	—
Раувит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	США	—	—
Н и о б а т ы, т а н т а л а т ы и т и т а н а т ы				
Эвксенит	Ниобат и титанат редких земель в особенности Y	Норвегия, Каролина, Мадагаскар, Онтарио	3—16	до 6
Поликраз	—	Норвегия, Швеция, Канада, Бразилия, Каролина	ок. 6	—
Линдокид	Ториево-кальциевый эвксенит	Канада	0,63	4,35
Винкид	Титано-тантало-ниобат, Ce, Yt, U, Th, Fe, Ca	Финляндия	3,1	4,8
Нуолайт	Разность винкита	Финляндия	—	2,9—3,9
Эшинит	Ниобат и титанат редких земель, в особенности Ce	СССР, Норвегия	1,9	8—17
Самарскит	Ниобо-танталат редких земель, в особенности Y	СССР, Норвегия, Колорадо, Канада, Бразилия	3—15	4
Кальциосамарскит	Разность самарскита, богатая кальцием	Канада	9—11	1,9—2,9
Аннеродит	Химически сходен с самарскитом	Норвегия	ок. 16	2
Фергусонит	Ниобо-танталат редких земель в особенности Y	СССР, Норвегия, Швеция, Мадагаскар, Цейлон, Западная Австралия, Техас	1,5—6	1—3
Колумбит	Ниобат закиси железа $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	СССР, Норвегия, Франция, Мадагаскар, Бразилия, США	0,5	—
Пирохлор	Титано-ниобат Ca, Ce, Th	СССР, Норвегия	0,19	4,7
Бломстрандин	Тантало-титано-ниобат (сходен с поликразом)	СССР, Норвегия	4,8	6,8
Иттротанталит	Водный ниобо-танталат. Вода, вероятно, вторичного происхождения	Швеция	0,5—1,5	0,7—0,8

Название	Химическая характеристика	Местонахождение	Содержание в %	
			U	Th
Приорит	Изоморфен с блонстрандином	Африка	2,6	0,6
Тоддит	Близок к колумбиту, но часть Fe и Mn заменена U	Канада	9,65	0,41
Хьелмит	Олово-танталат (и ниобат) V, Fe, Mn, Ca	Швеция	2—4,5	—
Ампангабит	Тита о-ниобат железа, урана и редких земель	Мадагаскар	10,5	1,1
Гатчеттолит	Водный титано-танталат U, Ca, Fe	Канада	9—15	—
Самиресит	Принадлежит к группе бетафита	Мадагаскар	27,2	1,40
Бломстрандит	Тантало-ниобат (близок к пирохлору)	Мадагаскар, Швеция, СССР	27,5	—
Бетафит	Титано-ниобат и танталат урана	Мадагаскар, СССР	23,4	1,1
Эльсвортит	Ниобо-титанат Ca, Pb (из группы бетафита)	Онтарио	ок. 17	—
Менделеевит	Титано-ниобат кальция и урана $Ca_2(Ti, U)_2(Nb, Ta)_2O_{11}$	СССР	до 21,2	—
Хлопинит	Титано-ниобат редких земель и урана	СССР	8,1	2,3

Тяжелая фракция обогащается торием в 15 раз и одновременно легкая фракция обедняется приблизительно в три раза (по отношению к целому граниту). Аналогичная картина наблюдается для урана, но отношение для отдельных фракций при этом меняется. Следовательно, уран и торий распределены в породах не равномерно, а приурочены к определенным минералам. Особенно отчетливо это явление наблюдается для пород, богатых цирконом или ортитом.

Выше приведена таблица 4, наиболее важных торий- и урансодержащих минералов. Для целого ряда минералов не установлено их строение, и поэтому в таблице дана лишь основная характеристика или только перечень основных элементов, а также примерное содержание урана и тория.

Известны также минералы, в состав которых входит радий без урана. Имеются радиоактивные бариты, активность которых обусловлена лишь радием. В этом случае мы можем говорить о радиевых минералах. Ввиду сравнительно небольшой продолжительности жизни радия такие минералы со временем должны превратиться в обычные бариты. Аналогичные минералы можно ожидать и с другими продуктами распада урана и тория, но они не изучены.

1. I. Curie et F. Joliot, C. R., **198**, 254 (1934); Nature, **133**, 201 (1934).
2. C. D. Anderson, Phys. Rev., **44**, 406 (1933).
3. A. H. Compton, Review of Scientific instruments, **7**, 71 (1936).
4. Сводку работ до 1928 г. см. S. Lind, The chemical effects of alpha particles and electrone. American Chemical Society, Monograph Series (1928).
5. Rutherford and Robinson, Phil. Mag., **25**, 312 (1913).
6. G. Hevesy, Naturwiss., **23**, 583 (1935).
- 6a. W. Smythe and A. Hemmendinger, Phys. Rev., **51**, 178 (1937).
7. G. Hevesy, and M. Pahl, Nature, **131**, 434 (1933).
8. В. Г. Хлопин, Известия Академии Наук, стр. 207 (1937).
9. A. K. Brewer, Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 365 (1936); Phys. Rev., **48**, 640 (1935).
10. A. O. Nier, Phys. Rev., **50**, 1410 (1936); Phys. Rev., **48**, 283 (1935).
11. O. Hahn, F. Strassmann u. E. Walling, Naturwiss., **189**, 12 (1937).— J. Mattauich, Naturwiss., **189**, 12 (1937).
12. W. Urry, Proceedings of the Amer. Academy, **68**, № 4, 125 (1933).
13. F. Paneth and W. Koeck, Zeit. Physik. Chemie, Bodenstein-Festband, 145 (1931).
14. C. S. Piggot, Amer. Journ. Sci., 21 Jan. (1931); 22 July (1931).
15. A. Fletcher, Phil. Mag. (6), **21**, 770 (1911).
16. Л. Комлев, Сборник Академии Наук „Академику В. И. Вернадскому“, стр. 463, изд. Ак. Наук СССР (1936).
17. H. Hirschi, Schweiz. Min. und Petrogr. Mitt. 1928 u. 1929.
18. W. Urry, Journ. of chemical Physics, **4**, № 1, 48 (1936).
19. H. Mache und M. Bamberger, Wien, Ber., IIa, **123**, 325 (1914).
20. C. S. Piggot and H. E. Merwin, Am. Journ. Sci., **23**, 49 (1932).

Глава II

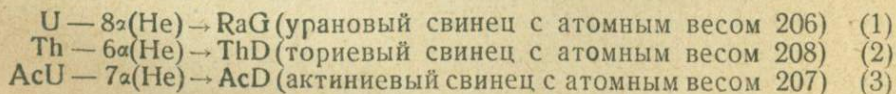
ОСНОВЫ РАДИОАКТИВНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ И ИХ АНАЛИЗ

Основы радиоактивных методов

Всякий процесс, протекающий с равномерной скоростью, может явиться мерилom времени. Поскольку все радиоактивные процессы протекают с постоянной скоростью, радиоэлементы могут явиться очень точными индикаторами возраста тех природных объектов, в состав которых они входят.

Радиоэлементы, как указывалось ранее, характеризуются, с одной стороны, способностью самопроизвольно распадаться, с другой — производить действие на окружающее их вещество. Поэтому можно разграничить два типа методов: 1) первичные методы, основанные на вычислении времени по самому процессу радиоактивного распада, и 2) вторичные методы, основанные на изучении явлений, происходящих благодаря действию радиоактивных лучей, в которых вычисление времени производится путем оценки интенсивности их воздействия.

Первичные методы. Как мы указывали ранее, существует 3 радиоактивных ряда, распад которых схематически можно представить в следующем виде:



Мы видим, что распад каждого ряда приводит при наличии радиоактивного равновесия к образованию стабильного свинца. Ежегодно распадается некоторое, точно установленное количество атомов материнского вещества. Все распадающиеся атомы материнских веществ превращаются в атомы конечных продуктов распада рядов — в свинец. Следовательно, мы можем точно знать, сколько атомов свинца образуется в течение года из определенного количества материнского вещества. Если же мы возьмем какой-либо природный объект — минерал или породу, то мы можем определить в них содержание материнских веществ и свинца. На основании найденных значений для свинца, урана и тория, легко вычислить, сколько свинца приходится на 1 весовую часть первоначально существовавшего урана. Так как нам известно количество свинца, производимое 1 г урана в течение года, и количество свинца в минерале или породе, то разделив вторую величину на первую, мы получаем время, в течение которого протекало накопление найденного количества свинца. Если же предположить, что уран находился в минерале или в породе с момента их образования, то становится совершенно очевидным, что полученная величина явится характеристикой времени, прошедшего с момента образования данного минерала или породы. Основы метода требуют, чтобы в течение всего времени не происходило нарушения радиоактивного равновесия. Метод определения возраста пород и минералов по отношению свинца к материнским веществам получил название „свинцового метода“, который может применяться как к минералам, содержащим только уран и актиноуран или торий, так и к минералам, в которых присутствуют все три материнские вещества.

Из рассмотренных схем радиоактивного распада вытекает, что накопление гелия также протекает с постоянной скоростью. Если мы предположим, что весь образующийся гелий сохраняется в минерале или породе, то количество обнаруженного в них гелия, урана и тория позволяют вычислить их возраст. В течение года распадается определенное количество атомов материнского вещества. Все материнские вещества являются α -излучателями. При радиоактивном равновесии каждый продукт распада (α -излучатель) выделяет то же число α -частиц, что и материнское вещество. Так как число α -излучателей в каждом ряду точно известно, то можно рассчитать общее число α -частиц, испускаемых всеми продуктами распада данного радиоактивного ряда в течение года, а следовательно, и количество образующегося гелия. Если мы знаем содержание гелия в минерале или породе, отнесенное к одному грамму материнского вещества, то, разделив найденное количество гелия на количество гелия, образующегося в течение года, мы узнаем время накопления гелия и, следовательно, возраст минерала или породы. Этот метод получил название „гелиевого метода“.

В случае очень небольшого возраста породы или минерала радиоактивное равновесие отсутствует, и тогда методом определения возраста природных образований может явиться определе-

ние отношения одного из промежуточных продуктов распада к материнскому веществу. При отсутствии радиоактивного равновесия в урановом ряду мы можем определить возраст минерала на основании соотношения радия и урана. Так как закон образования радия из урана точно известен, то при условии, что в течение протекшего времени не происходило потерь ни одного из продуктов распада урана, можно рассчитать время, в течение которого происходило накопление найденного количества радия. Аналогичное определение возраста минерала можно произвести путем установления отношения иония к урану, а для ториевого ряда — по отношению $RdTh/MsThI$ и $MsThI/Th$.

Методы определения возраста пород по одиночным радиоэлементам почти не разработаны, но указать на эту возможность все же следует. Мы уже упоминали о радиоактивности элементов калия, рубидия и самария. При распаде их образуются стойкие, нераспадающиеся элементы. Точно так же, как и в первом случае, по количеству образовавшихся продуктов их распада, вероятно, можно определить время образования минералов и пород.

Вторичные методы. Химическое действие, производимое радиоактивными лучами, обусловлено, главным образом, α -лучами; роль β - и γ -лучей в этом процессе очень незначительна. Действие α -лучей может проявляться при прохождении через твердое и газообразное вещество. Первый способ определения возраста минералов и пород состоит в изучении воздействия α -лучей на твердое вещество. Давно было замечено, что α -лучи при прохождении через некоторые твердые вещества производят действие, обуславливающее изменение их окраски. Еще при получении первых препаратов радия Кюри обратила внимание на то, что стеклянные трубки, в которых находился радий, окрашиваются в синий или коричневый цвет в зависимости от состава стекла. Образование окраски в настоящее время можно объяснить переходом некоторых элементов при действии на них α -лучей в коллоидное состояние. Аналогичное явление окраски твердых веществ можно наблюдать и в природе. В некоторых минералах (слюда, биотит) под микроскопом наблюдаются небольшие, слабоокрашенные круги, получившие название венчиков, ореолов или колец.* Большинство первоначально исследованных минералов с ореолами в поляризованном свете обнаруживали свойство плеохроизма. Поэтому эти ореолы получили название „плеохроических ореолов“. Вместе с тем, впоследствии были обнаружены ореолы в изотропных минералах, например, в плавиковом шпате. Следовательно, в настоящее время „плеохроические ореолы“ правильнее называть просто „ореолами“. Объяснение происхождения этого давно известного явления было дано одновременно Мюгге и Джоли. Разгадка этого явления состояла в том, что венчики образуются благодаря действию α -лучей. Совершенно естественно было ожидать, что α -лучи с различной длиной пробега будут образовывать кольца разных диаметров, что

* Существует еще мало удачный термин „дворик“.

в действительности и наблюдается. Само по себе образование ореолов, конечно, не может явиться способом определения времени. Но, если экспериментально изучить действие α -лучей на такие минералы, то можно установить зависимость интенсивности окраски от времени их воздействия. Путем сравнения соответствующих искусственно приготовленных эталонов окраски с природными ореолами, можно установить время, в течение которого лучи действовали на данный минерал, а следовательно, и возраст последнего.*

Другим методом определения возраста минералов может явиться определение степени окисленности урана. При распаде урана, обычно находящегося первоначально в закисной форме, освобождается кислород, который окисляет уран и образующийся свинец. В зависимости от времени существования данного минерала выделяется различное количество кислорода, и поэтому определение степени окисленности урана может явиться методом определения его возраста.

Таковы основы наиболее употребительных радиоактивных методов определения возраста природных образований. Несомненно, при дальнейшей работе в этом направлении появятся новые способы.

Анализ радиоактивных методов

Из ранее приведенных трех основных уравнений радиоактивного метода (см. стр. 22) вытекает, что правильность его определяется достоверностью следующих основных условий:

1. Радиоактивный распад протекает с постоянной, не изменяющейся в геологическое время, скоростью.

2. Точно известен изотопический состав радиоэлементов, являющихся родоначальниками радиоактивных рядов.

3. Конечные продукты распада радиоактивных рядов стабильны.

4. Все существовавшие и существующие радиоэлементы нам известны.

5. В геологическое время не происходило неизвестных нам ядерных реакций, приводивших к образованию свинца или гелия.

Перечисленные пять условий имеют принципиальный характер, и соблюдение их дает гарантию в достоверности результатов лишь для идеально протекающего процесса. В данном случае мы рассматриваем схематически распад радиоэлементов независимо от истории минерала или породы, в состав которых они входят. Кроме того мы не касаемся вопросов достоверности применяемых при вычислении возраста радиоактивных констант, а также точности аналитических методов.

В действительности процессы в природе обычно протекают не идеально, и минералы или породы в течение своего существования претерпевают значительные вторичные изменения.

* О новом методе ореолов Гендерсона см. V главу.

Поэтому при практическом использовании радиоактивных методов для получения правильных результатов требуется соблюдение добавочных условий, которые являются общими для всех радиоактивных методов и состоят в том, что

а) необходимо знать точное значение констант распада урана, тория и актиноурана;

б) необходимо иметь возможность точно определять содержание урана и тория в исследуемом образце; а также

с) необходимо быть уверенным в отсутствии процессов, нарушавших в образце радиоактивное равновесие.

Кроме только что указанных имеются „условия“, обязательные для каждого радиоактивного метода в отдельности. Здесь я лишь перечислю их, а рассмотрение перенесу в главы, специально посвященные этим методам. Эти условия следующие:

д) произведено точное определение свинца (свинцовый метод),

е) известен изотопический анализ выделенного из образца свинца (свинцовый метод),

ф) произведено точное определение в образце гелия (гелиевый метод),

г) гелий не присутствовал в минерале или породе во время их образования и не улетучивался из них в течение их существования (гелиевый метод),

и) температура не оказывала влияния на интенсивность окраски ореолов (метод ореолов),

к) должна существовать пропорциональность между числом α -частиц, действовавших на минерал, и интенсивностью его окраски,

л) все окислительные процессы в минерале происходили лишь за счет кислорода, освободившегося благодаря распаду урана (кислородный метод),

м) первоначально в минерале весь уран находился в виде UO_2 (кислородный метод),

п) точно известна протекающая реакция самоокисления (кислородный метод).

Основные условия

1. Постоянство скорости радиоактивного распада. Для определения времени прежде всего необходимо убедиться, что процесс протекает с постоянной скоростью. Мы уже говорили, что скорость радиоактивного распада постоянна. Вместе с тем, следует отметить, что это положение подвергалось некоторым сомнениям. Так, Джели¹, изучая плеохроические ореолы и возраст отдельных минералов, пришел к заключению, что скорость распада урана со временем уменьшилась. Основанием для этого утверждения послужило наблюдавшееся им изменение радиуса плеохроических колец, соответствующих урану в минералах различного возраста.

Джели в 1923 г. опубликовал работу, в которой приводит полученные им результаты по определению радиусов колец,

соответствующих UI в минералах различного возраста. По этим данным, с увеличением возраста минералов наблюдается также увеличение радиусов колец.

Как мы увидим далее, длина пробега α -частиц находится в определенной зависимости от продолжительности жизни данного элемента. Чем

Т а б л и ц а 5
Зависимость радиуса кольца от возраста минерала по данным Джоли

Геологический возраст	Радиус в μ	Среднее значение в μ
Третичный период . .	12,7 — 14,3	13,5
Палеозойская эра . . .	13,8 — 15,5	14,6
Верхний кембрий . . .	15,0 — 15,4	15,2
Средний кембрий . . .	14,9 — 16,4	16,0
Средний кембрий . . .	15,6 — 16,4	16,0

больше продолжительность жизни радиоэлемента, тем меньше дальность пробега испускаемых им α -лучей. Поэтому, если бы наблюденное Джоли изменение радиуса плеохронических колец было бы действительно правильным, то это явилось бы неоспоримым доказательством изменения скорости распа-

да материнских веществ. Но последующие работы других авторов не подтвердили результатов Джоли. В особенности следует отметить работу Гендерсона и Батесона², значительно усовершенствовавших метод определения радиусов колец. Гендерсон и Батесон наблюдали большое постоянство размера кольца, соответствующего UI. Они объясняют полученные Джоли результаты несовершенством применявшегося визуального метода, который не позволяет точно определить размер кольца. Ган³ указывает, что точное определение диаметра кольца в исследованных Джоли минералах может быть сделано только для внешней зоны, т. е. для области действия α -лучей RaC' , для которых Джоли, однако, не устанавливает никаких изменений длины пробега.

Кроме того по определениям одного и того же автора, произведенным в разное время, размеры колец в минералах одного возраста также колеблются. Так, по данным Джоли и Флетчера⁴ (1910 г.) размер кольца при палеозойском возрасте в исследованном граните составлял 13,0 μ , а по данным Джоли 1923 г. в граните, возраст которого также относится к палеозою, — 14,6 μ .

В настоящее время можно считать установленным, со сравнительно высокой точностью, постоянство размера плеохронических колец. Следовательно, факт, приведенный Джоли и возбуждавший ранее сомнения в постоянстве скорости распада, благодаря работам последующих авторов, явился, наоборот, наиболее веским доказательством постоянства скорости распада.

К разрешению вопроса о постоянстве скорости распада можно также подойти путем эксперимента. Скорость распада различных радиоэлементов изучалась при значительном изменении температуры и давления. В этих опытах температура⁵ доводилась от -190° до $+2500^\circ$, а давление⁶ до нескольких тысяч атмосфер. На постоянство скорости радиоактивного распада не оказали влияния

сильные электрические и магнитные поля⁷ (83 000 Г), а также ускорения⁸, превосходящие ускорение силы тяжести в 20 000 раз. Таких колебаний термодинамических условий не могло быть на нашей планете при условии существования жизни. По Джинсу⁹ же изменение скорости распада урана может происходить лишь при температуре порядка 6×10^{10} градусов, которой в геологические времена на нашей планете ни в коем случае не могло быть.

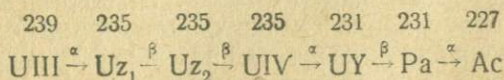
Естественно предположить, что космические лучи, как один из очень мощных источников энергии, могут оказывать влияние на скорость радиоактивного распада. Но по данным Урри¹⁰ возраст образцов, взятых на протяжении нескольких сот футов в глубину, оказался один и тот же. Произведенные Максвеллом¹¹ определения активности полония на поверхности и на глубине показывают, что эффект от космических лучей не может превышать 1%. Препараты полония, помещенные на 2 месяца в очень различные условия (на высоте — 3500 м и на глубине 2200 м), при сравнении их со стандартом не показали никаких заметных отклонений¹².

Таким образом, все имеющиеся факты по радиоактивности, накопленные в течение почти 40 лет, говорят с несомненностью о том, что скорость радиоактивного распада является постоянной и неизменной. Следовательно, неперемное условие, предъявляемое к процессу, по которому производится определение времени, является выполненным.

2. Изотопический состав родоначальников радиоактивных рядов точно известен. В настоящее время мы знаем 3 радиоактивных ряда, родоначальниками которых являются уран (238), торий (232) и актиноуран (235). Происхождение уранового ряда почти не вызвало сомнений. Лишь Джолли на основании изучения размера плеохроических колец пришел к заключению, что некогда существовал неизвестный нам изотоп урана, являвшийся материнским веществом по отношению к изотопу III. Представления Джолли в настоящее время лишены каких-либо оснований, поскольку установлено наиболее совершенными методами постоянство размера плеохроических колец. В отношении ториевого ряда Киршем¹³ была высказана гипотеза, по которой Th является продуктом распада изотопа урана-тороурана (ThU) с атомным весом 236. Период полураспада ThU на основании правила Фаянса можно было ожидать порядка 10^8 лет. На основании гипотезы Кирша, следовало считать, что с увеличением возраста минерала, содержащего уран, количество тория в нем должно возрастать. Действительно, Кирш наблюдал такую зависимость на минералах, проанализированных им, и на основании полученных результатов принял $T_{ThU} = 6,3 \times 10^7$ лет. Впоследствии Рисс¹⁴ произвел большое количество анализов бреггеритов и доказал, что отношения Pb/U и Pb/Th в исследованных образцах не подчиняются закономерностям, вытекающим из гипотезы Кирша, и объяснил полученные расхождения в возрастах отдельных образцов присутствием различных количеств обыкновенного свинца.

Кроме того, исследованные Киршем образцы минералов были сильно измененными, что, вероятно, явилось причиной колебаний в результатах, полученных при определении возраста. В настоящее время неправильность гипотезы о существовании тороурана совершенно очевидна. Достаточно указать, что некоторые наиболее древние ураниниты содержат торий в ничтожных количествах, например, уранинит из Синей Палы.

Вопрос о существовании самостоятельного актиниевого ряда разрешен лишь в самое последнее время. Вскоре после открытия Кюри радия были обнаружены новые радиоэлементы — актиний и продукты его распада. Болтвуд установил постоянное присутствие актиния лишь в урановых минералах. Отсюда было сделано заключение о связи актиниевого и уранового рядов. Процент ответвления актиниевого ряда от уранового¹⁵, согласно многим определениям, составляет 3—4%. Лишь Болтвуд¹⁶ получил несколько высокое значение для этой величины — 8%, но это можно объяснить недостаточной техникой определения, существовавшей в то время (1904 г). В настоящее время можно считать установленным, что процент ответвления равен четырем независимо от возраста минералов. Относительно места ответвления актиниевого ряда от уранового было высказано много гипотез: 1) актиниевый ряд ответвляется от Ra (Фаянс¹⁷), 2) актиниевый ряд ответвляется от Jo (Панет и Фаянс¹⁸), 3) актиниевый ряд ответвляется от U_X₁ (Ган и Мейтнер¹⁹). Несостоятельность этих схем была легко доказана экспериментально. Открытие Антоновым²⁰ UY позволило Содди²¹ предложить две новых возможных схемы, по которым актиниевый ряд ответвляется либо от UI, либо от UII. Произведенные определения отношения UY/U_X₁ показали, что значение его колеблется по данным различных авторов от 2,1 до 4,2. Лучшее всего наблюдалось совпадение результатов у Кирша, которые он получил при анализе большого количества минералов. Из двух схем, предложенных Содди, наиболее вероятной считалась вторая, так как по первой схеме актиниевый свинец должен был бы иметь атомный вес 210 и, следовательно, повысить атомный вес ураноактиниевого свинца от 206 до 206,15. Но и вторая схема, предложенная Содди, встречала возражение, так как она предполагала либо наличие изотопов высшего порядка* (U_X₁ и UY), либо неправильность эмпирической схемы последовательности излучений при распаде, установленной Мейтнер²². Пикар²³ впервые высказал мысль, что родоначальником актиниевого ряда является неизвестный нам изотоп урана, который находится в урановых минералах в постоянном отношении с UI и UII. Схема распада актиниевого ряда по Пикару, следующая:



* Изотопами высшего порядка называются элементы с одинаковыми атомными номерами и равными атомными весами, но отличающиеся по своим радиоактивным свойствам.

Схема Пикара была принята не сразу и против нее имелись возражения. Окончательное решение вопроса получено в самое последнее время, благодаря ряду экспериментальных работ. В настоящее время независимость актиниевого ряда от уранового можно считать безусловно доказанной. Прежде всего по схеме Содди атомный вес Ра должен был быть равен 230. По последним же определениям Гроссе и Агруса²⁴ атомный вес Ра равен 231, что соответствует схеме Пикара. Кроме того, произведенный Демпстером²⁵ масс-спектрографический анализ урана усовершенствованным методом позволил обнаружить при длительной экспозиции небольшие количества изотопа урана с атомным весом 235. 11 фотографий подтвердили существование изотопа урана с атомным весом 235 в количестве менее 1%. Изотоп урана AcU с атомным весом 235 является материнским веществом актиниевого ряда, что находится в согласии с атомным весом Ра (231) и атомным весом актиниевого свинца (207), определенным Астоном²⁶ масс-спектрографически при анализе изотопического состава свинца.

В отличие от схемы Пикара Международной комиссией радиевых стандартов (1930 г.) родоначальником актиниевого ряда принят AcU_{235} .

Существование изотопа AcU_{239} надо считать мало вероятным. Если предположить, что $T_{\text{AcU}_{239}} > T_{\text{AcU}_{235}}$, то содержание AcU_{239} в смеси изотопов должно быть больше, чем AcU_{235} . Вместе с тем Демпстером был обнаружен лишь изотоп AcU_{235} . Кроме того, в этом случае нельзя было бы объяснить найденное Астоном в обыкновенном свинце значительное процентное содержание изотопа свинца с атомным весом 207.

Если же предположить, что $T_{\text{AcU}_{239}}$ значительно меньше, чем $T_{\text{AcU}_{235}}$, то тогда в настоящее время он уже весь распался бы. В этом случае AcU_{239} не оказывает влияния на вычисление при определении возраста пород свинцовым методом. Важным доводом в пользу существования AcU_{239} до последнего времени являлось слишком высокое значение для атомного веса смеси изотопов урана (238,14), что объяснялось наличием изотопа урана с большим атомным весом, чем 238. По новейшим данным Гёнигшмита и Витнера²⁷ атомный вес смеси изотопов урана составляет 238,07. Полученное значение для атомного веса почти не отличается от вычисленного в предположении существования лишь изотопов II и III. Следовательно, в настоящее время не имеется никаких, даже косвенных указаний на существование AcU_{239} .

В виду независимости актиниевого ряда выражение „процент ответвления“ лишено всякого смысла. Экспериментально найденный „процент ответвления“ в настоящее время следует рассматривать как отношение активностей актиниевого и уранового рядов.

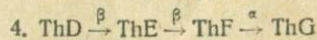
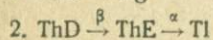
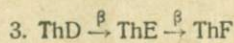
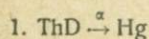
Таким образом, родоначальниками радиоактивных рядов можно считать — торий (232), уран (238) и актиноуран (235). Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о стабильности конечных продуктов распада.

3. Стабильность конечных продуктов распада. Следует помнить, что стабильность элементов можно установить лишь с определенной точностью, которая зависит от чувствительности применяемых методов определения активности. В настоящее время мы не сомневаемся в радиоактивности самария, в то время как лет двадцать тому назад его активность мы не могли обнаружить. Стабильными элементами мы будем называть такие элементы, радиоактивность которых не может быть открыта существующими самыми усовершенствованными методами. Чувствительность определения радиоактивности в настоящее время очень высокая; может быть открыта радиоактивность элементов с периодом полураспада порядка $10^{14} - 10^{15}$ лет. При столь большой средней продолжительности жизни происходит настолько медленный распад, что на определении возраста он совершенно не скажется.

В течение геологических эпох, если даже взять максимальный известный нам возраст пород (1850 миллионов лет), процент распавшихся атомов элемента с $T = 10^{14}$ лет составит менее 0,001%.

Впервые Болтвуд²⁸ предположил, что свинец является стабильным продуктом распада уранового ряда. Существование стабильного уранового свинца (RaG) доказано всеми последующими работами. Определение возраста пород по отношению RaG/U показывает, что количество свинца в минералах при расчете на одно и то же количество урана зависит лишь от их возраста. Если бы RaG распадался с заметной скоростью, то наши вычисления накопления свинца, исходя из постоянной распада урана, оказались бы неправильными.

Вопрос же стабильности ThD — конечного продукта распада ториевого ряда, вызывал продолжительное время сомнение у ряда авторов. Вышеуказанное доказательство стабильности уранового свинца приводило как раз к обратному заключению в отношении стабильности ThD. Так, Болтвуд²⁹ (1907 г.) высказал мысль, что продуктом распада ториевого ряда является не свинец, а другой элемент. Затем Холмс и Лаусон³⁰ экспериментально проверили отношение $\frac{Pb}{U + 0,4Th}$ на 18 различных образцах минералов и ввиду непостоянства этого отношения при одном и том же их возрасте пришли к заключению, что ThD является нестабильным элементом с T порядка 10^6 лет, продуктом распада которого является висмут. В дальнейшем Содди³¹ предложил 4 схемы распада ThD.



Экспериментальная проверка этих схем вскоре показала неправильность первых двух, так как при тщательном анализе ториевых минералов не удалось обнаружить в них таких количеств Hg, Bi, Tl, которые в какой-либо степени отвечали схемам распада. Обнаруженный в торите в виде следов таллий, как указал Коттер³², не был связан генетически с торием, а являлся акцес-

сорным элементом. Попытки Гевеши и Гюнтера³³ найти нерадиоактивный изотоп полония не увенчались успехом. Накопления полония в природе, по видимому, не происходит, и, следовательно, схема III также не подтверждается имеющимся эмпирическим материалом. Вторая экспериментальная проверка нестабильности ThD состояла в измерении активности выделенного препарата ThD. Произведенные Содди измерения образца выделенного им свинца на электрметре Вульфа позволили обнаружить α - и β -излучения, интенсивность которых уменьшалась с периодом распада RaE и RaF. Препарат ThD был выделен из торита, содержавшего уран, и поэтому понятно присутствие в нем RaD и его продуктов распада — RaE и RaF. Мейер³⁴ показал, что обнаруженная активность препарата Содди полностью соответствует присутствовавшим в торите продуктам распада урана, и пришел к заключению, что ThD является стабильным элементом. Такова первоначальная история этого вопроса. Основные/опытные данные, которые привели к представлениям о нестабильности ThD, были получены на плохо сохранившихся образцах минералов, и при этом авторы не учитывали присутствия обыкновенного свинца. Кроме того, существенным в данном вопросе явилось отсутствие точного значения для λ_{Th} , результаты определений которой колеблются в пределах 30%. Имеющийся же в настоящее время материал по определению возраста ториевых минералов показывает, что ThD стабилен. Достаточно указать, что возраст торанита,

вычисленный по соотношениям $\frac{RaG}{U}$ и $\frac{ThD}{Th}$, получается один и тот

же. Если ThD распадается, то период его распада очень велик. Несомненно было бы очень желательно тщательно повторить ранее произведенные опыты Содди по определению активности ThD наиболее совершенными современными методами, чтобы по возможности точно определить пределы возможной его радиоактивности. Вероятность же чрезвычайно медленного распада ThD не исключена. Изотоп свинца с атомным весом 204 найден Астоном³⁵ и Розе и Странадзеном³⁶ при изотопическом анализе обыкновенного свинца. При распаде же ThD по схеме Содди (IV) должен образоваться свинец, с атомным весом 204. Мне представляется вероятным^{36a}, что открытый Астоном изотоп Pb₂₀₄ является продуктом распада ThD. Отсутствие Pb₂₀₄ в свинце, выделенном из торита, можно объяснить молодым возрастом анализируемого образца минерала. На основании найденного соотношения изотопов Pb₂₀₄ и Pb₂₀₈ в обыкновенном свинце, если предположить распад ThD, константа распада последнего должна быть менее 10^{-12} лет. Данных о распаде AcD не имеется.

Таким образом мы приходим к заключению, что все 3 конечных продукта распада — RaG, ThD, AcD — практически являются стабильными; их распад может быть настолько незначительным, что не оказывает влияния на точность определения возраста.

4. Степень вероятности существования неизвестных нам радиоэлементов. Распространено мнение, что

можно изучить радиоактивность лишь ныне существующих элементов, а радиоактивные процессы, протекавшие в геологическое время, останутся для нас тайной. Изучение процессов, протекавших в геологические эпохи, свидетелями которых мы не можем явиться, представляет на первый взгляд большие трудности, чем наблюдение происходящих в настоящее время явлений. При более внимательном рассмотрении этого вопроса оказывается, что многие вопросы радиоактивности можно достаточно точно изучить на основе геологических процессов. Достоверность наших выводов при этом часто не меньше, чем при изучении процессов, протекающих в настоящее время. Время в нашем эксперименте составляет в лучшем случае годы. Геологические же процессы протекают в течение многих миллионов лет и тем самым помогают производить наблюдения над радиоактивными свойствами элементов в течение длительного срока времени. Отличительной особенностью радиоэлементов является их продолжительность жизни, и поэтому понятно, что при изучении радиоактивности особое значение имеет время наблюдения. Изучение радиоактивных процессов в течение нашей, можно сказать, мгновенной человеческой жизни, совершенно очевидно, недостаточно. Поэтому нам приходится все равно обратиться к длительной геологической жизни радиоэлемента. В природе жизнь и гибель отдельных атомов радиоэлементов не проходит бесследно. Каждое рождение и смерть атомов сопровождается рядом настолько глубоких изменений в веществе, что следы остаются памятниками о происходивших превращениях. Следовательно, изучая детально жизнь радиоэлементов в природе, мы в отдельных случаях можем узнать даже больше, чем при экспериментальном изучении. Действительно, если мы перейдем к состоянию вопроса о вероятности существования неизвестных нам радиоэлементов, то вышеприведенное рассуждение полностью подтверждается.

Экспериментальное изучение с помощью сильно усовершенствованных методов определения активности ряда обычных элементов, радиоактивность которых можно было бы предположить, не привело к положительным результатам. Так, в последнее время Гевеши и Паль³⁷ экспериментально проверили радиоактивность Sc, Ga, Ge, Y, Ru, Rh, Pd, La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Cr, Pt, Au, Hg, Hf и нашли, что она, во всяком случае, значительно меньше, чем у самария. Шинтельмейстер³⁸ доказал отсутствие α -активности Ga, In, Ge, P, Se, Tl и нашел, что период полураспада их не может быть менее, чем 10^{14} — 10^{15} лет.

Точно также была проверена активность бериллия и неодимия, период полураспада которых также не менее 10^{14} лет. Кюри и Факвориан³⁹ не обнаружили активности неодимия и лантана. Активность неодимия, найденная Летти и Лятимером⁴⁰, а также Иой⁴¹ (Yeh) повидимому, объясняется присутствовавшими в препарате загрязнениями. Фрэнц и Штеудель⁴² нашли, что активность Nd составляет менее 10% активности самария. В пользу радиоактивности неодимия в настоящее время говорят лишь работы Либби⁴³, который обнаружил β -лучи в тщательно очищенном препарате неодимия.

По отклонению в магнитном поле Либби вычислил пробег равный $3,4 \cdot 10^{-5}$ см и $T_{Nd} = 1,5 \cdot 10^{12}$ лет. Таким образом попытки найти новый радиоэлемент пока еще не увенчались успехом. Шинтельмейстер в своей сводной работе по данному вопросу указывает на возможную активность туллия, радиоактивность которого не изучалась. Неясным остается вопрос в отношении радиоактивности не открытых до сего времени элементов с атомным номером 85 и 87. Положение этих элементов в периодической таблице Менделеева не может убедить в их радиоактивности. Особо следует отметить работы Зигерта⁴⁴ и Дика⁴⁵, которые, применив очень точные методы определения ионизационного эффекта, нашли новый радиоэлемент, дальность пробега α -частиц которого в воздухе около 2 см. Рёзерфорд⁴⁶ указывает, что работы Зигерта представляют очень большой интерес, но часто наблюдаемые слабые активности, могут быть объяснены присутствующими следами уже известных радиоэлементов.

Значительно меняются представления о радиоактивных рядах распада, если принять результаты, полученные магнито-оптическим методом, разработанным Эллисоном⁴⁷ и его сотрудниками. Ввиду того, что интерпретация явлений, наблюдающихся при работе этим методом, предложенная Эллисоном, встречает ряд серьезных возражений, в настоящее время нет достаточных оснований перестраивать наши представления в соответствии с результатами, полученными этим методом. Бишоф⁴⁸ установила новые схемы распада радиоактивных рядов (см. рис. 2), в которых число изотопов отдельных радиоэлементов значительно увеличилось и, кроме того, появились два вновь открытых радиоэлемента Vi (виргиний) и Am (алабамий). Большинство новых изотопов обнаруживается в очень малых количествах, и, следовательно, вряд ли они могут значительно повлиять на результаты определения возраста. Легко допустить, что принятые нами схемы радиоактивного распада еще имеют пропуски, но в основном они правильны. Схемы же, предложенные Бишоф, встречают ряд затруднений, на которых мы не будем здесь останавливаться.

Изучение природных образований дает некоторые указания на возможность существования какого-то нам неизвестного радиоэлемента. Главным основанием для такого предположения является факт существования кольца в плеохроических ореолах, размер которого составляет в среднем 8,6 μ (воздушный эквивалент 1,7 см). Эти маленькие ореолы были наблюдаемы Джоли, Лингеном⁴⁹, Имори и Йошимура⁵⁰, Гендерсоном⁵¹ Магадеваном⁵². История изучения плеохроических ореолов показывает, что их образование протекает достаточно отчетливо и существование колец непонятного нам диаметра указывает на происходивший распад неизвестного радиоэлемента. Действительно, существование нового радиоэлемента, образующего ореолы с диаметром 5,2 μ (воздушный эквивалент 1,05 см) было блестяще подтверждено открытием Гевеши и Паля⁵³ радиоактивности самария. Поэтому к наблюдаемым аномалиям плеохроических ореолов мы должны относиться с достаточной серьезностью. Естественно предположить, что эти

ореолы образованы α -излучателем актиниевого ряда, так как схема распада этого ряда для нас менее ясна. Известные нам элементы актиниевого ряда не испускают α -частиц, дальность пробега ко-

92-U	91-Pa	90-Th	89-Ac	88-Ra	87-Vl	86-Rn	85-Ab	84-Po	83-Bi	82-Pb	81-Tl
Th I 240	Th UX ₁ 236	Th UX ₁ 236	MsTh I 232	MsTh I 232							
Th II 236		Th 232		Th X 228		Tn 224		Th A 220	Th C 216	Th B 216	
								Th C' 216	Th D 212	Th E 212	Th F 212
								Th F 212	Th H 208	Th G 208	Th J 204
								Th J 208			
Ac U I 239	Pa ₁ 235	Ac UX ₁ 235	Ac ₁ 231		Vl ₁ 227		Ab ₁ 223		Ac C ₁ 219	Ac B ₁ 215	Ac C'' 215
Ac U II 235	Pa ₂ 231	Ac UY ₁ 231	Ac ₂ 227		Vl ₂ 223	An ₁ 219	Ab ₂ 219		Ac C ₂ 215	Ac D ₁ 211	Ac C'' 211
					Vl ₅ 219		Ab ₅ 215		Ac E ₁ 211	Ac G ₁ 207	Ac E'' 207
									Ac H ₁ 207	Ac J ₁ 203	Ac H'' 203
U I 238	UX ₁ 234	UX ₁ 234	Ac ₃ 230	Ra ₃ 230							
U II 234	UX ₂ 234	Jo 230	Ac ₅ 230	Ra 226		Rn 222		Ra A 218	Ra C 214	Ra B 214	
								Ra C' 214	Ra D 210	Ra E 210	
								Po 210	Ra H 206	Ra G 206	
								Ra J 206		Ra J 202	
Ac U III 237	Pa ₃ 233	Ac UX ₃ 233	Ac ₃ 229		Vl ₃ 225		Ab ₃ 221		Ac C ₃ 217	Ac B ₃ 213	Ac C'' 213
Ac U IV 233	Pa ₄ 229	Ac UY ₃ 229	Ac ₄ 225		Vl ₄ 221	An ₃ 217	Ab ₄ 217		Ac C ₄ 213	Ac D ₃ 209	Ac C'' 209
					Vl ₆ 217		Ab ₆ 213		Ac E ₃ 209	Ac G ₃ 205	Ac E'' 205
									Ac H ₃ 205	Ac J ₃ 201	Ac H'' 201

Рис. 2.

торых в воздухе была бы равна 1,7 см, а существование AcU₂₃₉, как указывалось ранее, мало вероятно. Мне представляется вероятным, что эти ореолы обусловлены действием α -лучей одного из продуктов распада ториевого свинца (ThF?).

В природе наблюдается еще один факт, который также позволяет предположить существование неизвестного нам радиоэлемента, хотя такое предположение встречает затруднения. Благодаря работам Стрэта⁵⁴, в настоящее время мы знаем, что в берилле имеется повышенное содержание гелия. Работы Гана⁵⁵ показали, что в половине гелий также содержится в избытке. Естественно предположить, что бериллы являются очень древними и содержащийся в них гелий—радиоактивного происхождения, вследствие чего произошло столь большое его накопление. Но, как показал Стрэт (Релей)⁵⁶, возраст бериллов, рассчитанный на основании найденного количества гелия, составляет 10^{11} лет. Так как возраст земли мы не можем принять более, чем порядка 10^9 лет, то вычисленный возраст бериллов с несомненностью указывает на присутствие в них избыточного гелия. Далее пути исследователей были направлены на обнаружение радиоактивности самого бериллия. В настоящее время можно считать установленным, что бериллий является неактивным в пределах точности наших измерений. Либби⁵⁷ дает, как нижнюю границу, $T_{Be} = 10^{15}$ лет. Иванс и Гендерсон^{57a} не обнаружили активности бериллия. Если бы большое содержание гелия в бериллах можно было бы объяснить радиоактивностью бериллия, то естественно было бы ожидать повышенного содержания гелия и в других минералах, содержащих бериллий. Но, по данным Стрэта, другие бериллиевые минералы (фенакит, хризоберилл, меллифанит, берилонит) содержат нормальное количество гелия. Наконец, в последнее время появились работы, в которых предполагается воздействие γ -лучей, которые могут выбивать из бериллия нейтроны,— процесс, изученный Сциляром и Шальмером⁵⁸ в лабораторных условиях. Ган⁵⁹ считает, что в природе, под действием космических лучей и излучений близлежащих радиоэлементов, может происходить распад Be^8 на два атома гелия. Стрэт (Релей) действительно наблюдал колебания в содержании гелия в зависимости от активности окружающих пород, в которые был включен берилл, но эти колебания могут быть объяснены различным процентом его улетучиваемости из минералов. Во всяком случае, приведенное объяснение Гана не позволяет понять линейного увеличения содержания гелия с возрастом и отсутствия избытка гелия в других бериллиевых минералах. Вопрос о существовании избыточного гелия в бериллах остается неразрешенным. Лепал^{59a} считает, что гелий в бериллах произошел благодаря распаду экацезия. Представление же о существовании в берилле неизвестного нам радиоэлемента также встречает затруднение. Если неизвестный радиоэлемент обладает сравнительно короткой продолжительностью жизни, то мы должны были бы его в настоящее время обнаружить. Если же неизвестный радиоэлемент обладает очень большой продолжительностью жизни, то нельзя объяснить накопления столь большого количества гелия в бериллах. Возможно третье предположение— продолжительность жизни неизвестного радиоэлемента значительно меньше возраста берилла. Тогда в настоящее время неизвестный радиоэлемент полностью распался бы, и

найденное количество гелия в бериллах можно было бы объяснить. Но в этом случае размер кольца в ореолах должен быть больше, чем наблюдаемый.

Следует еще отметить недавно появившуюся работу Гроссе⁶⁰ об открытой им неизвестной радиоактивности, которая была обнаружена в 2 цирконовых минералах (эвколиит и эвдиолит). Природа этой активности неизвестна, но по мнению Гроссе она, вероятно, обусловлена действием космических лучей. В виду того, что наблюдаемый Гроссе факт другими авторами еще не подтвержден, а сам Гроссе в дальнейшем не дает подробных указаний относительно обнаруженной им неизвестной радиоактивности, трудно в настоящее время оценить это новое явление.

Все работы, направленные к отысканию неизвестных нам радиоэлементов, показывают, что производившиеся до настоящего времени поиски не привели к положительным результатам. Несомненно можно утверждать, что все радиоэлементы с достаточно большой скоростью распада нам известны. Вопрос о существовании неизвестного нам, долгоживущего радиоэлемента не решен. Рассмотрение же этого вопроса дает нам основание считать, что радиоактивные явления, протекавшие в геологическое время, оставались небесследными, и наши знания о них являются достаточно достоверными.

5. Искусственная радиоактивность. Мы уже говорили о том, что ряд обычных элементов при воздействии на них различного рода лучей превращается в новые элементы, обладающие радиоактивными свойствами. Это новое явление пока было наблюдеено лишь в лабораторных условиях. Естественно предположить, что такие процессы протекают и в природе, и поэтому необходимо оценить их роль. Экспериментальное изучение искусственной радиоактивности показывает, что коэффициент использования радиоактивных лучей при этих превращениях очень мал. Из одного миллиона α -частиц только одна α -частица оказывает эффективное действие. Следовательно, можно ожидать, что в природе, если эти явления и имеют место, то они играют незначительную роль по сравнению со всеми нам известными процессами распада радиоэлементов. Существенным подтверждением вышесказанного является отсутствие в природе каких-либо следов „искусственных“ превращений. Для целого ряда точек получены хорошо согласующиеся результаты по определению возраста на минералах, содержащих весьма различные количества урана или тория. Если бы в самом минерале, благодаря происходящим радиоактивным излучениям, происходило бы образование искусственных радиоэлементов, то в зависимости от содержания урана и тория этот процесс должен был бы протекать в большей или меньшей мере, и определяемый нами возраст по различным минералам должен был бы сильно колебаться. Можно, правда, считать, что все процессы искусственных превращений протекают с выделением позитронов и электронов, которые не могли повлиять на определение возраста, но в таком случае эти процессы для решения проблемы возраста пород не имеют значения.

Таким образом, последнее принципиальное возражение против радиоактивного метода определения возраста пород не имеет достаточных оснований.

Добавочные условия

а. Точность определения радиоактивных констант. Основными константами, входящими в формулу для вычисления возраста минералов и пород по радиоактивным данным, являются постоянные распада урана, тория и актиноурана. Следовательно, достоверность определяемых возрастов пород в большой мере зависит от степени точности наших определений констант λ_U , λ_{Th} и λ_{AcU} .

Определение постоянной распада урана (λ_U) было произведено очень разнообразными методами.

Во-первых, значение λ_U может быть вычислено на основании экспериментально определенного числа α -частиц (Z), испускаемых в единицу времени определенным весовым количеством смеси изотопов $UI + UII$. Каждая α -частица соответствует распавшемуся атому урана, и, следовательно, для определения величины λ_U требуется разделить число Z на число атомов, имеющих в взятом весовом количестве урана (N). При вычислении величины N приходится пользоваться числом Авогадро, точность определения которого достаточно высока. Наиболее достоверным и принятым значением числа Авогадро является $6,0624 \times 10^{23}$.

По данным Рёзерфорда и Гейгера⁶¹ 1 г $UI + UII$ испускает в секунду $2,37 \times 10^4$ α -частиц. Значение, полученное Рёзерфордом и Гейгером, возможно, несколько мало, если слой активного вещества был недостаточно тонкий, вследствие чего происходило частичное поглощение α -лучей. Если принять значение $\epsilon = 4,77 \times 10^{-10}$ и, следовательно, число Авогадро $6,0624 \times 10^{23}$, то λ_U будет равна $1,47 \times 10^{-10}$ год⁻¹, откуда $T = 4,72 \times 10^9$ лет. Рёзерфорд и Гейгер принимали в своих расчетах значение $\epsilon = 4,65 \times 10^{-10}$, отличающееся от принятого в настоящее время на 2,8%.

Второй способ определения λ_U является косвенным и состоит в вычислении значения λ_U из соотношения $\frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_U}$. Отношение $\frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_U}$ определяется экспериментально путем анализа старых минералов, в которых имеется радиоактивное равновесие. Осложняющим моментом в этом определении является возможное смещение радиоактивного равновесия, вследствие происшедшей выщелачиваемости радия или урана. Многочисленные исследования⁶² показали, что отношение $\frac{Ra}{U}$ в старых минералах постоянно. В настоящее время принята⁶³ не вызывающая сомнения величина отношения $\frac{Ra}{U}$, равная $3,4 \times 10^{-7}$.

Полученные рядом авторов значения для $\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$ меньше $3,4 \times 10^{-7}$ могут быть объяснены недостаточно хорошей сохранностью образцов анализированных минералов, и, кроме того, поскольку определение радия производится путем сравнения с эталоном, возможно некоторое увеличение ошибки против обычно принимаемой при эманационных определениях ($\pm 2\%$).

Для вычисления λ_{U} остается подставить значение λ_{Ra} , определение которой производилось очень разнообразными методами.

$$\frac{\lambda_{\text{U}}}{\lambda_{\text{Ra}}} = K = \frac{3,4 \times 10^{-7} \times 238,07}{226,05} \quad (4)$$

где 238,07 — атомный вес урана, а 226,05 — атомный вес радия.

Определение константы распада радия было произведено следующими методами:

1) Метод счета α -частиц, испускаемых определенным количеством радия в единицу времени. С этой целью применялся сцинтилляционный метод и счетчик Гейгера. Определение, сделанное Гейгером и Вернером, подверглось серьезной критике.

Полученные различными авторами результаты для Z (число распадающихся атомов радия в секунду на 1 г Ra) колеблются между $3,4 \times 10^{10}$ и $3,72 \times 10^{10}$. Этот метод при всех предосторожностях сопряжен с большими трудностями и возможными ошибками, так как не может быть уверенности в абсолютной радиоактивной чистоте препарата. Кроме того, Рёзерфорд указывает, что возможны ошибки в самих методах электрического подсчета и по сцинтилляциям.

2) Метод определения числа испускаемых α -частиц путем измерения их заряда. Этим методом получены значения $Z = 3,5 \times 10^{10}$ и $Z = 3,68 \times 10^{10}$. Рёзерфорд считает его свободным от значительных ошибок.

3) Метод определения кривой нарастания радия из иония, выделенного из старых минералов, и сравнения количества народившегося радия с его содержанием в минерале.

Полученные этим методом значения для Z колеблются между $3,27 \times 10^{10}$ и $3,49 \times 10^{10}$. Коваржик считает, что этот метод, основанный на эманационном определении радия, является наиболее точным. Вместе с тем, Мейер и Лаусон указали, что всякое определение радия в растворе сопряжено с возможными ошибками, происходящими благодаря адсорбции радия стеклом и осадками. Поэтому Мейер и Лаусон определяли нарастание радия по γ -лучам. Точность определения по их данным $\pm 3\%$. Надо заметить, что точность этого метода понижается вследствие того, что при вычислении λ_{Ra} приходится пользоваться имеющимися данными для λ_{Io} , достоверность которых недостаточно велика. Мейер и Лаусон пользовались значением для $\lambda_{\text{Io}} = 6,9 \times 10^{-6} \text{ год}^{-1}$, в настоящее же время принятой величиной является

$8,3 \times 10^{-6} \text{ год}^{-1}$. Величина λ_{Ra} в зависимости от взятого значения для λ_{10} может сильно колебаться.

4) Метод определения объема гелия и радона, образующегося из 1 г радия в равновесии со своими продуктами распада. Недостатком метода является трудность измерения малого объема газа.

5) Метод определения теплового эффекта, производимого α -лучами. Коваржик считает недостатком метода — сложность вычисления. Рёзерфорд же полагается на полученные этим методом результаты, подтвержденные данными Ватсона и Гендерсона.

Т а б л и ц а 6
Значения λ_U , полученные различными методами

Метод	Автор	Год	$Z \times 10^{-10}$	$\times 10^{10} \text{ г.}^{-1}$	$T_U \times 10^{-9} \text{ г.}$
Подсчет α -частиц, выделяемых ураном	Рёзерфорди Гейгер ⁶¹	1907	—	1,47	4,71
Подсчет α -частиц, выделяемых ураном	Коваржик и Адамс ⁶⁴	1932	—	1,53	4,53
Подсчет α -частиц, выделяемых ураном	Шнитт ⁶⁵	1935	—	1,567	4,422
Нарастание радия из иония (Ra)*	Гледич ⁶⁶	1919	3,49	1,47	4,71
Нарастание радия из иония (Ra)*	Гледич и Фойн ^{66а}	1935	—	—	—
Нарастание радия из иония (Ra)*	Майер и Лаусон ⁶⁷	1916	3,40	1,43	4,84
Нарастание радия из иония (Ra)*	Мейер и Швейдлер ⁶⁸	1913	3,40	1,43	4,84
Метод счетчика (Ra)	Рёзерфорд и Гейгер ⁶⁹	1907	3,57	1,50	4,61
Метод счетчика (Ra)	Гесс и Лаусон ⁷⁰	1918	3,72	1,57	4,42
Метод счетчика (Ra)	Гейгер ⁷¹	1924	3,48	1,46	4,73
Метод счетчика (Ra)	Вард, Вильямс и Кейв ⁷²	1929	3,66	1,54	4,50
Сцинтилляционный метод (Ra)	Гейгер и Вернер ⁷³	1924	3,40	1,43	4,84
Образование гелия (Ra)	Болтвуд и Рёзерфорд ⁷⁴	1911	3,50	1,47	4,70
Образование гелия (Ra)	Дюар ⁷⁵	1910	3,69	1,55	4,46
Объем радона (Ra)	Вертенштейн ⁷⁶	1928	3,70	1,56	4,45
Измерение заряда (Ra)	Бредики и Кейв ⁷⁷	1928	3,68	1,55	4,47
Измерение заряда (Ra)	Едрзейовский ⁷⁸	1927	3,50	1,48	4,70
Тепловой эффект	Рёзерфорд и Робинзон ⁷⁹	1912 ¹	3,72	1,57	4,42
Тепловой эффект	Ватсон и Гендерсон ⁸⁰	1928	3,70	1,56	4,45

* (Ra) означает, что экспериментально определялась величина λ_{Ra} , и на основании ее мною была вычислена λ_U .

Кроме того, значение λ_U может быть вычислено на основании соотношения Гейгера-Нуттола между константой распада урана и дальностью пробега α -частицы. Этот метод основан на экстраполяции и не может считаться достаточно точным; значение λ_U составляет $1,39 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$.

В таблице 6 приведены значения λ_U , с указанием наименования применявшегося метода определения. Значение числа Авогадро было принято равным $6,064 \times 10^{23}$ и $\frac{Ra}{U} = 3,4 \times 10^{-7}$.

Из краткого обзора методов определения λ_U мы видим, что ни один из них не может считаться безупречным. Определить точность каждого метода не представляется возможным. Результаты, полученные большим количеством авторов, пользовавшихся очень разнообразными методами, показывают, что значение λ_U колеблется от $1,43 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$ до $1,57 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$. Большинство значений, полученных в последнее время, составляет $1,57 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$. Если учесть трудности точных измерений этой величины, то можно считать совпадение результатов очень хорошим. Наиболее вероятным значением λ_U Международная комиссия эталона радия сочла $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$. Достоверность этого значения λ_U определить трудно, но, если взять значение, защищаемое Коваржиком, $\lambda_U = 1,53 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$, то оно отклоняется от принятой величины на 5,2%. В пределах 5% возможна ошибка в определении λ_U , так как методы определения ее величины вряд ли могут в настоящее время гарантировать большую точность. Следует учесть, что почти все методы связаны с определением нескольких величин, что значительно увеличивает ошибку. Единственный прямой метод — счет α -частиц, испускаемых ураном, сам заключает в себе возможные источники незначительных ошибок. В настоящее время во всех расчетах целесообразно пользоваться одной и той же величиной, принятой Международной комиссией радиевых эталонов, $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$, чтобы все результаты были сравнимыми. В принятом значении для λ_U не учтен актиноуран, так как в 1930 г. не был еще выяснен вопрос о происхождении актиниевого ряда, но это мало сказывается на точности значения λ_U . Работы Демпстера показывают, что AcU составляет по весу всего лишь 0,4% от общего веса изотопов урана.

Значение для λ_U принято на основании величин λ_{Ra} и $\frac{Ra}{U}$, и поэтому активность AcU не сказывается на величине λ_U .

Определение константы распада тория представляет большие трудности, и до последнего времени продолжается дискуссия об ее точном значении. Все применявшиеся методы определения λ_{Th} несовершенны и были подвергнуты критике. Основным затрудне-

нием при определении λ_{Th} является исключительная сложность получения чистого препарата тория, свободного от его изотопов и их продуктов распада. Полное отделение от тория продуктов его распада потребует около 60 лет систематической очистки препарата путем отделения MsThI . Ионий же, присутствующий во всех ториевых минералах, будучи изотопом тория, не может быть отделен от последнего, и, следовательно, при подсчете числа испускаемых α -частиц, необходимо точно знать содержание иония в препарате. Появившийся в последнее время метод дифференциального подсчета α -частиц, вероятно, позволит более точно определить значение λ_{Th} .

На основании произведенного Гейгером и Рёзерфордом подсчета α -частиц, выделявшихся 1 г тория, находившегося в радиоактивном равновесии со всеми своими продуктами распада, $\lambda_{\text{Th}} = 5,41 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$.

Согласно предварительным данным Кирша по подсчету числа α -частиц, испускаемых препаратом тория, значение λ_{Th} может незначительно отличаться от $3,85 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$. Кирш пользовался препаратом тория, очистка которого от мезотория была произведена в 1914 г., и в момент определения λ_{Th} в препарате продуктов распада имелось около 80% от равновесного их количества.

Данные же Фезефельда, Коваржика и Адамса находятся в прекрасном согласии с результатами, полученными Гейгером и Рёзерфордом. Коваржик при определении λ_{Th} выделил препарат тория из того же самого торита, которым пользовались при определениях Гейгер и Рёзерфорд. Была введена поправка на присутствующий в небольших количествах ионий.

Далее было произведено определение λ_{Th} на основании ионизационного тока, образующегося под влиянием α -излучений ториевого препарата. Вычисление значения λ_{Th} производится следующим образом: обозначим через I — ионизационный ток, производимый α -частицами, испускаемыми одним граммом элемента с атомным весом A ; n — число пар ионов, образуемых одной α -частицей на протяжении полного ее пробега в воздухе; e — заряд иона; N — число Авогадро; тогда

$$\lambda = \frac{IA}{n(Ne)} \quad (5)$$

Данный метод может привести к ошибке, вследствие зависимости числа поглощенных α -частиц от толщины препарата. Гейман в своих определениях учитывала это обстоятельство путем измерения при различной величине слоя препарата и последующей экстраполяцией на бесконечно тонкий слой.*

Совершенно иным путем подошел Кирш к определению λ_{Th} . Основываясь на определениях атомных весов свинцов, выделенных из 3-х образцов цейлонских торянитов, Кирш рассчитал

$$\text{отношение } \frac{RaG/U}{ThD/Th} = \frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$$

Отсюда, подставляя значение для λ_U , можно определить величину λ_{Th} . Атомный вес свинца, выделенного из первого торянита, по данным Гёнигшмита, оказался равным 207,21 (атомный вес обыкновенного свинца). Поэтому Кирш считает, что этот свинец мог быть либо полностью, либо на половину радиоактивного происхождения. Присутствие обыкновенного свинца привело бы лишь к понижению значений отношений RaG/U и ThD/Th , но не изменило

бы величины отношения $\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$.

Если принять во внимание разницу в атомных весах урана, тория, уранового и ториевого свинцов, а также распад урана и тория за прошедшее время от момента образования минерала до настоящего времени, то $\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}} = 4,0$ откуда $\lambda_{Th} = 4,0 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$ (при $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$).

Т а б л и ц а 7

Значения λ_{Th} на основании анализов различных образцов торянитов

	Торянит I	Торянит II	Торянит III
Содержание U в % . . .	11,8	20,2	26,8
Th в % . . .	68,9	62,7	57,0
Pb в % . . .	2,34	3,11	3,5
Атомный вес Pb . . .	207,21	206,91	206,84
$\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$ (по Киршу) . . .	4,0	3,95	< 3
$\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$ (по Коваржику) . . .	3,78	3,68	2,91
λ_{Th} (по Киршу) . . .	$4,0 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$	$4,05 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$	—
λ_{Th} (по Коваржику) . . .	$4,23 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$	$4,35 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$	$5,5 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$

Примечание. Вычисление λ_{Th} по данным Коваржика производилось на основании значения $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$.

* Гейман в своей работе указывает как наиболее вероятное значение $T_{Th} = 1,5 \times 10^{10}$ лет, но в расчетах она принимает $N = 6,22 \times 10^{23}$ и старые значения для чисел пар ионов, образуемых ториевыми α -излучателями:

Значения $\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$ для ториянитов I и II находятся в прекрасном

согласии (см. табл. 7). Малое же значение $\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$ для ториянита III,

по мнению Кирша, объясняется наличием обыкновенного свинца, и поэтому при выводе значения λ_{Th} Кирш не принимает во внимание результаты, полученные с ториянитом III. Коваржик, наоборот, считает, что у нас нет никаких оснований предполагать отсутствие обыкновенного свинца во всех трех образцах ториянита. Кроме того, Холмс и Коваржик считают возможным, что происходило выщелачивание урана и тория из ториянита. В доказательство хорошей сохранности анализированных ториянитов, помимо общих соображений, Кирш приводит большое содержание в них гелия (50%).

Проверка метода Кирша вычисления λ_{Th} требует определений атомных весов свинцов, выделенных из минералов, возраст которых установлен. Произведенные Коваржиком расчеты λ_{Th} на основании имеющихся определений атомных весов приведены в таблице 8.

Т а б л и ц а 8
Вычисленные значения $\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$
для различных минералов

Минерал	$\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$
Ториянит I, Цейлон	3,78
II,	3,68
Торит, Brevig, Норвегия	3,50
Ториянит III, Цейлон	2,91
Клевейт, Saetersdalen, Норвегия	2,06
Бреггерит, Moss, Норвегия	1,58
Уранинит, N. Carolina	1,26
Бреггерит, Karlhus, Raade, Норвегия	0,67
Уранинит, S. Dakota	0,76
Клевейт, Aust-Agder, Норвегия	0,074
Уранинит, Синяя Пала, Карелия	0,07

Отношение $\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$ варьирует в широких пределах, несмотря на то, что оно должно быть величиной постоянной. Можно указать ряд причин, способствующих изменению этой величины:

1) Изменение $\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}}$ может происходить за счет различной выщелачиваемости урана и тория.

2) В различных образцах может содержаться неодинаковое количество обыкновенного свинца.

3) Точность определения содержания тория и урана не во всех случаях равномерна. Наиболее правильные результаты должны получиться для минералов, содержание урана и тория в которых достаточно для точного их определения. Из таблицы Коваржика видно, что наиболее низкие результаты получены для уранинитов, содержание тория в которых незначительно.

4) При достаточно большом возрасте минерала следует принимать во внимание образующийся актиниевый свинец.

Таким образом, мы видим, что существует большая разница в определениях значения λ_{Th} не только различными методами, но и одним и тем же методом у различных авторов. В таблице 9 сведены результаты определений λ_{Th} с указанием применявшихся методов.

Т а б л и ц а 9

Значения λ_{Th} и T_{Th} , найденные различными авторами

М е т о д	А в т о р	$\lambda_{Th} \times 10^{11} \text{ год}^{-1}$	$T_{Th} \times 10^{-10} \text{ год}$
Подсчет α -частиц .	Рёзерфорд и Гейгер ⁸¹	5,41	1,28
Подсчет α -частиц .	Кириш ⁸²	3,85	1,80
Подсчет α -частиц .	Коваржик и Адамс ⁸³	5,17	1,34
Подсчет α -частиц .	Фезефельд ⁸⁴	5,33	1,30
Ионизационный метод	Мак-Кой ⁸⁵	3,89	1,78
Ионизационный метод	Гейман ⁸⁶	4,62	1,50
Ионизационный метод	Мейтнер ⁸⁷	3,15	2,20
По торияниту	Кириш ⁸⁸	3,85	1,8

Международная комиссия эталона радия приняла величину для $\lambda_{Th} = 4 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$. Члены американской комиссии по определению возраста (Коваржик, Холмс и др.) до последнего времени считают наиболее вероятным значением $\lambda_{Th} = 5,33 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$ и $\frac{\lambda_U}{\lambda_{Th}} = 2,8$. В последней работе по этому вопросу (1936 г.) Коваржик и Адамс⁸³ вновь подтвердили принятые ими значения для λ_{Th} .*

В настоящее время трудно оценить правильность той или другой цифры; расхождение же между этими данными составляет около 30%.

Результаты вычисления возраста по формулам, в которых применяются оба значения для λ_{Th} , позволяют отдать некоторое предпочтение значению $\lambda_{Th} = 5,33 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$, так как вычисленный возраст в этом случае получается лучше согласующимся с другими данными. Поэтому в настоящее время следует признать более вероятным значение $\lambda_{Th} = 5,3 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$.

Вопрос точного определения константы распада тория является очередной задачей, так как все вычисления возраста по торью имеют точность лишь около 30%.

* Данные Коваржика и Адамса подтверждены в последнее время К. А. Петряком^{83a}.

Определение константы распада актиноурана представляет еще большие трудности, чем λ_{Th} . Ввиду невозможности выделить чистый препарат актиноурана, так как он всегда находится в смеси с U_I и U_{II} , вычисление приходится производить лишь косвенным путем. Впервые вычисление λ_{AcU} произвел Рёзерфорд⁸⁹ на основании работ Астона по изотопическому составу свинца, выделенного из брёггерита. При вычислениях Рёзерфорд принял возраст минерала $t = 10^9$ лет, K (‰ „ответвления актиниевого ряда“) = $\frac{3}{100}$ и K_1 (‰ AcD по отношению к RaG) = $\frac{7}{100}$.

Тогда на основании формулы:

$$\frac{K_1}{K} = \frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - 1}{\lambda_1 e^{-\lambda_2 t} - 1} \quad (6)$$

$T_{AcU} = 4,2 \times 10^8$ лет. При данном значении T_{AcU} процентное его содержание в смеси изотопов составляет всего лишь 0,28‰ и поэтому не сказывается на атомном весе урана. Если же взять $T_{AcU} = 10^9$ лет, то содержание AcU в смеси изотопов было бы 1,44‰, и, таким образом, его присутствие отразилось бы на величине атомного веса урана. Вычисления Рёзерфорда являлись лишь некоторым приближением к истинному значению T_{AcU} , так как данные Астона, на которых были основаны вычисления, имели небольшую точность. Изотоп Pb_{207} определен Астоном с точностью около 30‰ ($10,70\% \pm 3\%$). Международная комиссия радиевых эталонов указала лишь порядок величины для T_{AcU} от 10^8 до 10^9 лет. Впоследствии Гроссе⁹⁰ вычислил T_{AcU} на основании нескольких минералов, возраст которых был известен а также были определены атомный вес и изотопический состав свинца. Полученные Гроссе результаты ($4,2 \times 10^8$ лет) хорошо сходятся с результатами Рёзерфорда. Коваржик⁹¹ вывел значение для λ_{AcU} на основании данных анализа уранинита из Уильберфорса. В вычислениях он учитывал наличие в минерале обыкновенного свинца и нашел $\lambda_{AcU} = 1,6 \times 10^{-9}$ год⁻¹ или $T_{AcU} = 4,3 \times 10^8$ лет. Кроме того, некоторым косвенным доказательством правильности этой константы могут явиться результаты, полученные Гендерсоном⁹² при определении возраста по ореолам. Метод Гендерсона основан на различной скорости распада AcU и U_I , и в его вычислениях принималась величина $T_{AcU} = 4,2 \times 10^8$ лет.

Полученные Демпстером^{92a} результаты по изотопическому составу урана не позволяют точно определить T_{AcU} , но указывают на порядок этой величины. Демпстер нашел AcU в смеси изотопов 0,4‰, что при отношении активности уранового и актиниевого ряда, равном 4/100, согласуется с $T_{AcU} = 4,2 \times 10^8$ лет.

Максимальное отклонение между найденными значениями для λ_{AcU} составляет лишь 2,5‰. Наиболее вероятным значением яв-

ляется: $T = 4,2 \times 10^8$ лет, но пока, возможно, целесообразно принимать значение T_{AcU} с точностью до первого десятичного знака $= 4 \times 10^8$ лет, отклонение которого от $T_{AcU} = 4,2 \times 10^8$ лет составляет 5%.

б. Точность методов определения урана и тория. Для определения возраста пород необходимо знать содержание урана и тория в исследуемых минералах или породах. Еще в 1925 г. Эльсворт⁹³ указал, что недостаточная точность определения этих элементов является причиной ошибок при определении возраста. В дальнейшем работы ряда авторов были направлены на усовершенствование методов. При рассмотрении вопроса о точности определения урана и тория, необходимо рассмотреть в отдельности определение их в минералах, богатых и бедных этими элементами. Методы определения урана и тория в минералах, богатых ими, достаточно точно разработаны, и на них мы не будем останавливаться. В настоящее время определения урана в уранините, тория в торините не вызывают затруднений и могут быть произведены с большой точностью. Значительные затруднения встречаются определения этих элементов при их малом содержании. Применявшиеся до сего времени методы, основывались на их химическом определении. Выделение же малых количеств элементов из пород и минералов может быть связано с их потерей. Рекомендуемые некоторыми авторами⁹⁴ многократные растворения осадков для полного выделения определяемого элемента не дают гарантии в достаточной точности получаемых результатов. В целях уточнения определения применяются большие навески исследуемого образца (до 30—40 г), что вряд ли может исключить ошибку в определении, так как с увеличением навески значительно возрастают осадки посторонних веществ. При навеске в 30 г какого-либо минерала из группы ниобо-танталатов количество отделяемого ниобия и тантала достигает, примерно, 15 г. Такие большие осадки легко могут увлечь малые количества урана и тория, и поэтому не следует ограничиваться химическими методами, а необходимо воспользоваться более совершенными — радиохимическими методами. Разработанные Гехт⁹⁵ микрохимические методы определения урана и тория вряд ли могут гарантировать достаточно высокую точность и не позволяют определять столь малые количества урана и тория, какие мы имеем в слабо радиоактивных минералах и породах. Микрохимические методы имеют большое значение при наличии малых количеств минералов, богатых ураном и торием.

Радиохимическое определение урана производится косвенно по радию. Такое определение предполагает наличие радиоактивного равновесия. В первичных минералах, бедных ураном, наблюдается постоянство отношения

$\frac{Ra}{U}$, и, следовательно, в этом случае приложим этот метод. Смещение радиоактивного равновесия имеет место лишь в плохо сохранившихся образцах. Косвенное определение в породах урана по радию является единственным

методом,* так как химическое определение урана в настоящее время не может быть осуществлено. Ранее указывалось, что в плохо сохранившихся образцах пород также может наблюдаться смещение радиоактивного равновесия. Опыты по изучению выщелачиваемости радия и урана из пород показывает, что радиоактивное равновесие в них может смещаться. Вероятным надо считать и обратный процесс—увеличение содержания радия по отношению к равновесному его количеству, благодаря происходящей его адсорбции породами из протекающих вод. Все эти вопросы требуют детального дальнейшего изучения.

На основании имеющихся данных можно считать, что в нормальных, хорошо сохранившихся образцах пород существует радиоактивное равновесие, и в этом случае возможность применения радиохимического метода несомненна. Точность определения урана радиохимическим путем обуславливается точностью определения радия. Ошибка в пересчетах радия на уран незначительна, так как точность значения отношения Ra/U около 2%.

Существует два основных метода определения радия эманационным путем: 1) метод плавления и 2) метод перевода в раствор. По мере усовершенствования этих методов попеременно отдавалось предпочтение тому или другому. Но в течение уже продолжительного времени метод перевода в раствор не вызывает сомнений.

Переведение в раствор минералов и пород различными авторами осуществлялось различными способами. Первоначально при переводе в раствор стремились полностью удержать все элементы в растворе. В этом случае хлористый барий не добавлялся, так как при наличии хотя бы следов серной кислоты радий выпадал бы в осадок и при этом в неизвестном количестве. Этот метод, безусловно, не может претендовать на точные результаты, так как в таких условиях играет значительную роль адсорбция радия имеющимися в растворе коллоидными осадками. Все последующие методы основаны на соосаждении радия с солями бария и отделении сернокислого бария от всех легко гидролизующихся элементов. Ввиду того, что многочисленными опытами установлена полнота соосаждения радия с сернокислым барием, этот способ гарантирует полноту выделения радия. Производящееся отделение посторонних легко образующих коллоиды элементов исключает адсорбцию эманации при ее измерениях.

Разработанные автором совместно с А. С. Смагиной-Старик⁹⁷ методы перевода в раствор минералов и пород охватывают почти все встречающиеся на практике случаи. При сплавлении со смесью щелочей и карбонатов вначале получается осадок

* В последнее время появился новый метод (Карлика и Гернегера⁹⁶) определения малых количеств урана по спектру флуоресценции, позволяющий обнаруживать количества урана до 10^{-10} г. В дальнейшем этот метод, вероятно, позволит определять уран в породах прямым путем. Кроме того, разработанный А. С. Смагиной-Старик полярнографический метод определения малых количеств урана также может оказаться пригодным для определения урана в породах.

углекислого бария, который затем переводится в сульфат и отделяется от других элементов. При сплавлении же с кислым сернокислым калием с самого начала образуется осадок $BaSO_4$, который затем последовательно освобождается от других элементов. Таким образом, в основном задача сводится к отделению легко гидролизующихся соединений от $BaSO_4$, для чего достаточно иметь в своем распоряжении очень небольшое число реактивов.

В качестве растворителя особую ценность приобретает насыщенный раствор щавелевокислого аммония, так как в сернокислом растворе он позволяет освободить осадок $BaSO_4$ от соединений Nb, Ta, Ti, Zr.

Наиболее точным методом определения радия является эманационно-вакуумный. Измерение содержания 5×10^{-10} г Ra может быть произведено на электроскопах типа Шмидта с точностью $\pm 2\%$. Предел чувствительности электроскопа Шмидта — $1 \cdot 10^{-11}$ г Ra. Для определений меньших активностей можно увеличить навеску породы. Так, например, при определении содержания радия в граните ($2 \cdot 10^{-12}$ г Ra на 1 г породы) требуется взять навеску не менее, чем 20 г, но и в этом случае точность определения радия будет недостаточная ($\pm 10\%$). Увеличения размера навески нельзя применять для определения содержания радия во всех известных нам породах, так как в ряде случаев нам пришлось бы брать навески порядка сотен грамм, и при этом определение оказалось бы недостаточно точным для вычисления возраста.

Чувствительность метода определения радия значительно повысилась благодаря работам Галледауэр⁹⁸. В дальнейшем, метод, предложенный Галледауэр, был усовершенствован Панетом и Кеком⁹⁹, Штейнке¹⁰⁰, Шиндлером¹⁰¹ и Ивансом¹⁰². Не останавливаясь на истории этого вопроса, я приведу описание установки Радиохимической лаборатории ЦНИГРИ, в которой использованы все усовершенствования, произведенные другими авторами.

Ошибка при измерении малых активностей обусловлена, главным образом, изменением натурального рассеяния в течение процесса измерения. Для исключения этой ошибки был применен компенсационный метод измерения и метод зарядки, позволяющий производить измерение в течение короткого срока времени.

Применение двух камер, размер и устройство которых совершенно одинаковы, позволяет точно учесть все изменения натурального рассеяния.

В одну из камер пропускают очищенный от пыли и эманации воздух, а в другую — эманацию из испытуемого раствора, которая продувается также очищенным воздухом. Очистка воздуха от эманации производится поглощением ее углем при температуре жидкого воздуха. По методу Галледауэр электрометр прикладывается попеременно к обеим камерам на короткий срок. При таких условиях определения, натуральное рассеяние заметно не меняется и, во всяком случае, изменение его в каждой из камер протекает в равной мере. Таким образом достигается точный

учет естественного рассеяния. Произведенное Ивансом в дальнейшем усовершенствование этого метода состояло в полной компенсации естественного рассеяния. С этой целью на камеры подаются потенциалы разных знаков, и таким образом при измерениях исключается естественное рассеяние.

На рис. 3 приводится схема компенсационной установки. Две камеры A_1 и A_2 равных размеров (объем два литра) соединены с электрометром Эдельмана (E), чувствительность которого около 40 делений на 1 вольт; на камеры подаются потенциалы $+240V$ и $-240V$, электрод (C) помещен в заземленный цилиндр (B) для устранения внешних зарядов. Для проверки постоянства чувствительности однонит-

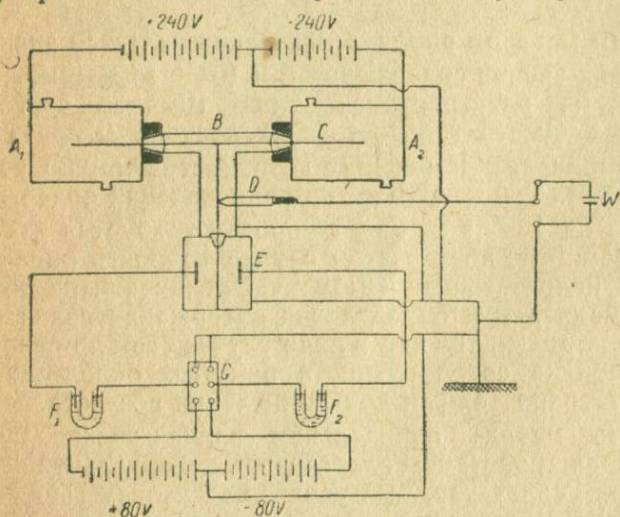


Рис. 3.

тельности однонитного электрометра служит нормальный элемент (W). При помощи ключа (G) и зарядника (D) нить электрометра либо заземляется, либо на нее подается потенциал от нормального элемента.

Потенциал на ножи электрометра ($+80V$ и $-80V$) подается через водные сопротивления F_1 и F_2 . В качестве источника напряжения употребляются нормальные батареи, так как

с аккумуляторами трудно достичь большего постоянства в подаваемом потенциале. При определениях предварительно создается вакуум в обеих камерах. Затем одна из камер заполняется воздухом, пропущенным через испытуемый раствор, а другая — через дистиллированную воду. Перед камерами устанавливаются хорошие осушители с хлористым кальцием и фосфорным ангидридом. По прошествии $2\frac{1}{2}$ часов времени, необходимого для установления радиоактивного равновесия между радоном и его продуктами распада, электрод камеры отключается от земли. С этого момента происходит накопление заряда на электроде. Измерения обычно производят по прошествии 1 часа.

Эталонирование прибора производится специально изготовленным раствором радия ($3,3 \cdot 10^{-12} g$ Ra). Эталон при часовой экспозиции создавал ионизационный ток в 16 делений при естественном рассеянии, практически равном нулю.

Компенсационный метод позволяет определять количества радия порядка $10^{-18} g$, с точностью $\pm 20\%$. При определении $10^{-14} g$

радия в зависимости от коэффициента, точность варьирует от $\pm 10\%$ до $\pm 50\%$. Увеличением навески можно достичь большой точности в определениях содержания радия в любой породе.

Вопрос точного определения радия в минералах и породах разрешен, и при правильном использовании имеющихся методов можно гарантировать, что ошибка измерения не превышает $\pm 2\%$.

Значительно хуже обстояло дело до последнего времени с определением малых количеств тория. Правильность радиохимического определения тория не вызывает сомнений, так как во всех ториевых минералах безусловно сохраняется радиоактивное равновесие.

Наиболее долго живущий продукт распада тория ($MsThI$) имеет $T_{MsThI} = 6,7$ лет, и, следовательно, происходящие в породе нарушения равновесия восстанавливаются в короткий срок. Техника же определения тория до последнего времени стояла на столь низком уровне, что не позволяла определять его содержание в большом количестве пород. Методы определения тория по ионизационному эффекту, образуемому от торона, пропускаемого через камеру в токе воздуха, мало чувствительны. Для точного определения тория ($\pm 2\%$) необходимо иметь абсолютное содержание не менее 1 мг. При меньших содержаниях тория значительную роль играют Швейдлеровские колебания и, следовательно, понижается точность определения. Примененная мною в последнее время в радиохимической лаборатории компенсационная установка для определения тория значительно повысила чувствительность эманационного измерения тория. Схема ториевой установки та же, что для определения радия, но измерения производятся в токе воздуха, проходящем через обе камеры. Для полной компенсации помещены сосуды с пористой массой равных объемов по пути к обеим камерам. Один из сосудов заполняется испытуемым раствором, а другой—раствором, свободным от тория и имеющим ту же кислотность, что и первый раствор. Через оба сосуда воздух пропускается с одной и той же скоростью. Чувствительность такой установки позволяет определять количество тория до 10^{-6} г. Эталонировка прибора показывает, что 1×10^{-5} г Th при одночасовой экспозиции дает отклонение нити на 12 делений.

Можно увеличить время экспозиции, но для этого нужно быть уверенным в постоянстве потенциалов, подаваемых на нить от нормальных элементов.

Швейдлеровские колебания при данном способе измерения тория играют значительно меньшую роль, так как время наблюдения берется значительно больше, чем при обычных измерениях. Вероятное относительное колебание образующихся атомов торона,

согласно теории вероятности, равно $\frac{1}{\sqrt{N}}$, где N —среднее число атомов, образующееся в течение рассматриваемого промежутка времени. Торий, находящийся в равновесии с 10^{-6} г Th, образует

в течение часа приблизительно 120 атомов торона. Поэтому вероятное колебание образующегося числа атомов Tl от среднего составляет за 1 час — 9,2% и за два часа 6,45%. При обычных же измерениях время отсчета лишь 10 минут и вероятное колебание для 10^{-5} г Th составляет 22,4%.

Иным путем подошел Урри¹⁰³ к разрешению задачи определения малых количеств тория. Урри предложил новую установку для определения тория, основанную на измерении ионизационного эффекта с помощью счетчика. Примененная Урри фотографическая запись результатов позволяет производить большое количество отсчетов и тем самым повышает точность определения.

На рис. 4 представлена ториевая установка Урри. Измерения производятся по торону в струе воздуха, который предварительно очищается от эманации в трубке с древесным углем C , погруженной в жидкий воздух. Больших размеров колбы A и B сглаживают изменения в силе струи проходящего воздуха.

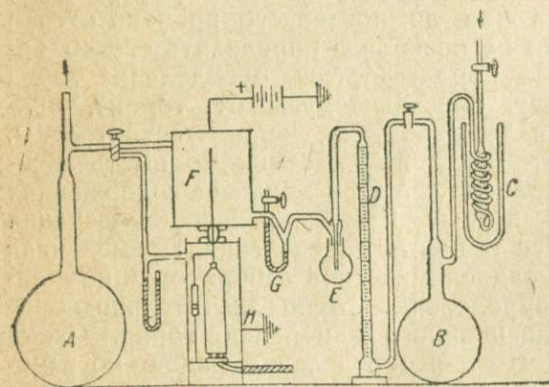


Рис. 4.

Очищенный от эманации воздух после колбы B проходит через чувствительный измеритель скорости потока газа и затем через колбу E с анализируемым раствором, после чего попадает в ионизационную камеру F . При измерении натурального рассеяния камера отключается от всей системы ртутным затвором G .

Измерения производятся гальванометром, соединенным с плиотроном $FP-54$ и фотографически регистрируются, обычно, в течение 10 часов.

Эталонирование установки растворами, содержащими торий в различных количествах, показало хорошее схождение результатов.

Точность определений тория на этой установке в большой мере зависит от числа отсчетов, так как статистические флуктуации играют существенную роль.

Приведенные Урри результаты определений тория показывают, что точность определения количества 10^{-6} г Th — порядка $\pm 10\%$.

Методы переведения в раствор минералов и пород, разработанные мною совместно с А. С. Смагиной-Старик¹⁰⁴, дают полную гарантию правильности эманационных определений тория.

Переведение в раствор минералов и пород для эманационного определения тория можно производить с выделением ThX или $RdTh$. Наилучшим методом является получение раствора, содержащего одновременно все продукты распада тория. При наличии

трудно растворимого минерала или породы, обычно применяется выделение ThX совместно с $BaSO_4$, которое ничем не отличается от способов выделения радия. Таким образом в настоящее время вопрос определения малых количеств тория также можно считать разрешенным, но достигнутые результаты несколько хуже, чем для радия.

с. Процессы, нарушающие радиоактивное равновесие в минералах и породах. При рассмотрении основ радиоактивного метода определения возраста пород, мы исходили из того, что в минералах и породах, в течение геологического времени, не нарушалось радиоактивное равновесие. В действительности же, различная миграционная способность отдельных радиоэлементов приводит к его нарушению. Основными факторами, нарушающими радиоактивное равновесие, являются — различная выщелачиваемость отдельных радиоэлементов из пород и минералов и эманирование.

Нарушение радиоактивного равновесия в урановых минералах изучалось многими авторами путем определения соотношения $\frac{Ra}{U}$.

Значение отношения $\frac{Ra}{U}$ при радиоактивном равновесии составляет $3,4 \cdot 10^{-7}$, и всякое отклонение от этой величины свидетельствует о его нарушении. Вычисление значения $\frac{Ra}{U}$ производится на основании результатов определений радия и урана.

Во вторичных минералах отношение $\frac{Ra}{U}$ обычно меньше $3,4 \cdot 10^{-7}$, наблюдается недостаток радия по отношению к урану. В первичных же минералах все авторы констатируют радиоактивное равновесие. Обычно принимается, что в породах также имеется радиоактивное равновесие, но это не было подтверждено экспериментально, благодаря отсутствию прямого метода определения очень малых количеств урана.

Кроме того, установлено существование минералов, содержащих только радий, а также большой избыток радия по отношению к урану в природных водах. В настоящее время известно много вод со значительным содержанием радия. Такие воды приурочены, главным образом, к нефтяным месторождениям. Вопрос генезиса радия в этих водах еще не решен. Существует по этому вопросу два представления¹⁰⁶: 1) радий попадает в природные воды из нефти или других органических остатков; 2) радий выщелачивается из окружающих пород, и приуроченность вод, богатых радием, к нефтяным месторождениям обусловлена не присутствием нефти, а наличием вод определенного состава. Имеющиеся данные скорее говорят в пользу второго предположения. Мы остановились на этом вопросе вследствие того, что в зависимости от его решения меняются представления о характере нарушения радиоактивного равновесия в природе. Если считать, что радиоактивность вод объясняется выщелачиваемостью радия из пород,

то это является новым подтверждением большей выщелачиваемости радия, чем урана, так как последний в водах обнаруживается в очень незначительных количествах.

Произведенное Лепьером и Корвалью¹⁰⁶ количественное определение урана в радиоактивных водах Португалии показало, что уран был обнаружен лишь в семи водах из 13 исследованных источников и притом в несоответствующих радию количествах. Содержание радия в одном из источников достигло $3,4 \times 10^{-12}$ 0/0, что при радиоактивном равновесии соответствует 4 мг урана в определявшемся объеме воды (40 литров), а найденное количество урана оказалось чрезвычайно малым. Лишь в одной воде (с наименьшим количеством растворенного радия), по данным Корвалью, найдено количество урана, соответствующее при радиоактивном равновесии наличному радию. Абсолютное количество определявшегося урана составляло $3 \cdot 10^{-5}$ г U. Такие малые количества не могут быть достаточно точно определены, и поэтому полученный результат не может считаться надежным.

Общий баланс всех миграционных процессов можно было бы видеть при анализе радиоактивности морских и океанических вод, но до последнего времени не удавалось за отсутствием достаточно чувствительного метода определить содержание урана в морской воде. В самое последнее время, благодаря применению метода, предложенного Гернегером (определения по спектру флюоресценции), удалось определить содержание урана в 4 пробах морской воды из фиордов близ Швеции (см. табл. 10). К сожалению, до сего времени не определено содержание радия в этих водах.

Т а б л и ц а 10
Содержание урана в морской воде

№№ пробы	Глубина взятия пробы	Соленость в 0/00	Объем пробы	Отдельные определения U $\times 10^6$ г на 1 литр	Среднее значение U в 1 литре в $г \times 10^6$
1 *	Поверхность	23,9	19,3	0,42; 0,30	0,36
2	60 метров	34,1	2,0	0,93; 0,85; 1,06; 1,09	0,98
3	Та же вода + $+ 2,26 \times 10^{-6}$ U	34,1	1,0	2,95; 3,07; 3,72; 3,75	3,37 **
4	100 метров	34,3	22,0	1,16; 1,32; 1,08; 0,87; 1,48; 1,16 2,49; 2,45; 2,0	1,17 2,31
5	500 метров	35,2	15,0	2,15; 1,66; 1,90; 1,76; 2,08	1,90

* Эта проба воды была профильтрована, так как в ней была небольшая муть.

** За вычетом прибавленного урана— $1,11 \times 10^{-6}$ г.

Если считать, что в морской воде уран и радий находятся в радиоактивном равновесии, то среднее содержание урана в анализированных Гернегером и Карликом⁹⁶ пробах соответствовало бы количеству радия, равному 5×10^{-16} г/мл. В настоящее время, мы не можем судить о степени равновесности морской воды, но, если взять среднее значение содержания радия в морской воде, то вычисленные нами количества радия в равновесии с имеющимся ураном, по крайней мере, на порядок меньше этого среднего значения. Пробы взяты вблизи берега и, следовательно, могут содержать большие количества радия, чем средние пробы. Дальнейшая экспериментальная работа позволит окончательно выяснить этот вопрос.

Поиски урана в водах производились многими авторами, в том числе и в радиохимической лаборатории ЦНИГРИ, но все они привели к отрицательным результатам.* Необходимо, правда, учесть различную чувствительность методов определения урана и радия.

Таким образом, все аналитические данные говорят в пользу преимущественной выщелачиваемости радия по отношению к урану и обогащения им жидкой фазы на нашей планете. Оценить размер нарушения радиоактивного равновесия по содержанию радия в природных водах мы не можем, так как имеется целый ряд величин, пока для нас неизвестных. Мы не знаем обычно соотношений объемов породы и воздействующей воды.

Перейдем теперь к предложенному мною методу определения миграционной способности радиоэлементов — к экспериментальному изучению сравнительной выщелачиваемости радиоэлементов¹⁰⁸. Нарушение радиоактивного равновесия может происходить лишь благодаря неодинаковой миграционной способности различных продуктов распада. Для выяснения характера нарушения равновесия нет необходимости в точном воспроизведении природного процесса, а достаточно экспериментально изучить относительную способность различных радиоэлементов „выщелачиваться“.

Работы, проведенные автором совместно с сотрудниками Сегель, Смагиной-Старик и в последнее время Родкевич, показывают, что выщелачиваемость радия и урана происходит не в равной мере. Почти во всех исследованных случаях выщелачиваемость радия была значительно больше, чем урана. Изучение выщелачиваемости производилось на трудном растворимом минерале из группы ниобититанатов (хлопинит)¹⁰⁷, вторичных урановых минералах и рудах, содержащих их, а также на породах¹⁰⁸. В условиях опыта изменялись, главным образом, воздействующие растворы. Выщелачивание производилось дистиллированной и природной водой, кис-

* В 1936 г. А. С. Смагина-Старик и Е. Ф. Красильникова определили содержание урана и радия в природных водах. С этой целью был применен полярографический метод. В одной из вод оказался избыток радия по отношению к урану, а в двух водах наблюдалось радиоактивное равновесие.

лотами различных концентраций, а также растворами солей. В специальных опытах варьировалась температура (15—60°С). Объем жидкой фазы в каждой серии опытов сохранялся постоянным.

Полученные результаты (таблица 11) показывают, что процент выщелачиваемости зависит от рода минерала, воздействующего на него раствора, величины поверхности и в некоторых случаях от температуры. Выщелачиваемость радия дистиллированной водой

Таблица 11

Выщелачиваемость радия и урана

Название минерала	№№ серии опытов	Среда	Температура	Величина поверхности	% выщелачиваемости Ra	% выщелачиваемости U
Хлопинит .	1	H ₂ O	15—20°	0,54	0,0025	Количественно
"	1	H ₂ O	15—20°	0,96	0,0037	не обнаружен
"	1	H ₂ O	15—20°	1,33	0,0068	Количественно
"	1	H ₂ O	15—20°	2,73	0,0150	не обнаружен
"	2	0,001N HCl	15—20°	0,29	0,05	0,05
"	2	0,01N HCl	15—20°	0,55	0,30	0,30
"	2	0,1N HCl	15—20°	1,40	1,18	1,18
"	2	1N HCl	15—20°	3,81	3,84	3,84
"	3	H ₂ O	15°	0,018	0,018	Количественно
"	3	H ₂ O	60°	0,021	0,021	не обнаружен
"	3	0,1N HCl	15°	0,16	0,16	0,10
"	3	0,1N HCl	60°	1,40	1,40	1,18
Торбернит .	4	H ₂ O	15°	1,23	1,23	0,13
"	4	H ₂ O	60°	1,81	1,81	0,67
Тюя - Муюн-ская руда (поверхн.) .	5	H ₂ O	15°	0,84	0,84	Количе-
Тюя - Муюн-ская руда (рудный мрамор) .	5	H ₂ O	15°	0,14	0,14	ственно не обнаружен

при одних и тех же условиях из хлопинита и торбернита сильно отличается. Выщелачиваемость даже из одного и того же минерала, в зависимости от степени его сохранности, может протекать отлично. Так, например, из одного и того же минерала (тюямунит) выщелачивается различное количество урана и радия, повидимому, благодаря различной сохранности образцов. Нужно отметить, что в природе может наблюдаться еще один фактор, влияющий на выщелачиваемость из вторичных минералов—обволакивание радиоактивного минерала какой-либо пленкой другого минерала, например, гипсом.

При изучении выщелачиваемости радия и урана, при различной кислотности раствора, наблюдается следующий интересный факт. Как мы видим из таблицы 11, в дистиллированной воде и

при небольшой кислотности раствора происходит преимущественная выщелачиваемость радия. По мере увеличения кислотности раствора, количества выщелоченных радия и урана сравниваются. Значительно увеличивается способность выщелачиваться у радия в присутствии некоторых катионов, которые можно расположить по силе их воздействия в ряд: * $H^+ > Ba^{++} > Ca^{++} > K^+ > Na^+$. **

Термин „выщелачивание“ до настоящего времени не получил вполне определенного значения. Совершенно неясно различие часто употребляемых в геохимической литературе терминов: „растворение“ и „выщелачивание“. Вместе с тем существуют два отличных процесса перехода твердой фазы в жидкую. В одном случае, все элементы, входящие в состав минерала, в соответственно равных отношениях переходят из твердой фазы в раствор. В другом же случае происходит переход в раствор из минерала отдельных элементов без нарушения кристаллической решетки и ее однородности. Такой процесс наблюдается для некоторых радиоэлементов (например, радия) и возможен для других рассеянных элементов, не входящих в кристаллическую решетку минерала. Эти два процесса следует отличать, так как в основе их лежат различные механизмы. Я предложил использовать имеющиеся термины: „растворение“ и „выщелачивание“ и применять их в следующем смысле:

1) Переход в раствор какого-либо элемента из минерала без нарушения целостности его кристаллической решетки и ее однородности есть выщелачивание.

2) Переход в раствор какого-либо элемента из минерала путем замещения его другим элементом с близким по размерам радиусом иона есть выщелачивание.

3) Переход в раствор какого-либо элемента с нарушением кристаллической решетки является частичным растворением.

4) Переход в раствор всех элементов, входящих в состав минерала в соответственно равных отношениях, является полным растворением.

В отношении пород (гетерогенной фазы) все перечисленные случаи следует рассматривать как выщелачивание.

На основании имеющихся представлений о структуре минерала можно представить механизм явления выщелачиваемости. Минерал состоит из правильно ориентированных в нем атомов или ионов, но, наряду с этим, в нем существуют пустоты, образовавшиеся при его кристаллизации или при последующем разрушении его кристаллической решетки, в котором большую роль играют радиоактивные процессы.

Все опыты по изучению выщелачиваемости говорят в пользу того, что уран входит в кристаллическую решетку, а радий,

* По данным А. С. Смагиной-Старик и Н. М. Сегель 108.

** По полученным в последнее время Л. В. Родкевич данным по выщелачиваемости радия из Тюямунита (Майлсуйского месторождения) в приведенном выше ряде катионов, K^+ и Ca^{++} меняются своими местами. Не исключена возможность, что в данном случае имела значение окружающая порода (известняк), которая не могла быть отделена.

вероятно, в большинстве минералов находится в капиллярах и пустотах кристалла. Действительно, химические свойства и радиусы ионов радия и урана очень отличны, и потому нет никаких оснований предполагать вхождение радия в кристаллическую решетку на место распавшихся атомов урана. Разумеется, могут быть минералы, построенные из ионов, размер радиуса которых соответствует радю. Но и в предполагаемом случае остается неясным, сможет ли радий войти в ранее образованную кристаллическую решетку, так как для этого потребовалось бы вытеснить из решетки какой-либо из ионов.

Процесс выщелачивания радия, вероятнее всего, следует представлять себе таким образом: первоначально происходит выщелачивание радия с поверхности минерала, в зависимости от состава воздействующего на него раствора, а затем выщелачиваемость радия определяется скоростью диффузии радия в данном минерале или породе. В качестве подтверждения такого представления можно привести проведенные совместно с Н. М. Сегель опыты по изучению повторной выщелачиваемости радия из одних и тех же образцов минералов. Для этого были взяты четыре группы кристаллов хлопинита, отличавшиеся удельной поверхностью. В таблице 12 они обозначены порядковыми номерами. Выщелачивание производилось при одних и тех же условиях. Во всех случаях при повторных выщелачиваниях падает процент извлеченного радия.

Т а б л и ц а 12
Повторные выщелачивания Ra из хлопинита

№№ п/п	Удельн. поверхн.	№№ выщела- чиван.	Колич. Ra (в г), выщелоч. из всей навески	Колич. Ra (в г), выщелоч. из 1 г минерала	Колич. выще- лоч. Ra в % общ. содерж. Ra в минерале
1	0,54	Первое	$2,87 \times 10^{-11}$	$5,42 \times 10^{-13}$	0,0025
		Второе	$1,58 \times 10^{-11}$	$2,98 \times 10^{-13}$	0,0014
		Третье	$1,36 \times 10^{-11}$	$2,56 \times 10^{-13}$	0,0012
2	0,96	Первое	$4,60 \times 10^{-11}$	$7,96 \times 10^{-13}$	0,0037
		Второе	$2,40 \times 10^{-11}$	$4,17 \times 10^{-13}$	0,0019
		Третье	$1,73 \times 10^{-11}$	$3,00 \times 10^{-13}$	0,0014
3	1,33	Первое	$8,10 \times 10^{-11}$	$1,46 \times 10^{-12}$	0,0068
		Второе	$4,92 \times 10^{-11}$	$8,87 \times 10^{-13}$	0,0041
		Третье	$3,74 \times 10^{-11}$	$6,74 \times 10^{-13}$	0,0030
4	2,73	Первое	$7,55 \times 10^{-11}$	$3,23 \times 10^{-12}$	0,0150
		Второе	$4,19 \times 10^{-11}$	$1,79 \times 10^{-12}$	0,0083
		Третье	$2,16 \times 10^{-11}$	$9,20 \times 10^{-13}$	0,0040

Такое уменьшение выщелоченного радия можно объяснить тем, что при первом выщелачивании извлекалась большая часть

радия, могущего выщелочиться с близлежащих к поверхности слоев минерала. Пополнение этих слоев радием путем диффузии идет медленно, и потому естественно, что количества извлеченного радия при повторных выщелачиваниях все уменьшаются.

С целью выяснения скорости диффузии эти четыре группы кристаллов были оставлены на 1 год и 3 месяца, после чего было вновь произведено выщелачивание радия при тех же условиях.

Как видно из таблицы 13, количество выщелоченного радия возросло по сравнению со 2 и 3 выщелачиваниями. Такое увеличение процента выщелоченного радия можно объяснить тем, что в течение этого срока некоторая часть атомов радия успевает продиффундировать до близлежащих к поверхности слоев, откуда он может быть снова выщелочен.

Т а б л и ц а 13
Повторное выщелачивание Ra из хлопинита

№№ проб	№№ выщелач.	Количество Ra (в г), выщелоч. из всей навески	Количество Ra (в г), выщелоч. из 1 г	Количество выщелоч. Ra в процен. от общ. содерж. Ra в минер.
1	4-е	$2,78 \times 10^{-11}$	$5,25 \times 10^{-13}$	0,0024
2	4-е	$3,13 \times 10^{-11}$	$5,42 \times 10^{-13}$	0,0025
3	4-е	$8,29 \times 10^{-11}$	$1,49 \times 10^{-12}$	0,0069
4	4-е	$3,70 \times 10^{-11}$	$1,58 \times 10^{-12}$	0,0073

Следовательно, срок 1 год и 3 месяца является достаточным, чтобы диффузия радия в хлопините могла пройти в такой мере, чтобы это явление было для нас вполне заметным.

Диффузия в других минералах неизвестна и, вероятно, может варьировать в широких пределах.

Правильность этих представлений для тория и его продуктов распада подтверждается также способностью их „выщелачиваться“. Произведенные опыты показывают, что $MsThI$ и ThX выщелачиваются из хлопинита, а Th и $RdTh$ в растворе не были обнаружены. Радиоторий, являясь изотопом тория, естественно, входит в кристаллическую решетку наместо распавшегося тория. Анализ природных вод также показывает присутствие в них изотопов радия и отсутствие изотопов тория.

Важным следствием из всех опытов по выщелачиваемости является то, что в радиоактивных минералах может смещаться радиоактивное равновесие¹⁰⁸. Для вторичных минералов это явление протекает очень отчетливо, и для них мы можем представить себе процессы, протекающие с преимущественным уходом как урана, так и радия. В первом случае следует предположить растворение минерала и способность радия при этом адсорбироваться. Во втором случае происходит, главным образом, процесс выщелачивания, который почти не затрагивает кристаллической решетки, и поэтому уран переходит в раствор в меньшей мере, чем радий. Опыты по выщелачиванию урана и радия природными водами из вторичных минералов показывают, что, несмотря на

присутствие бикарбоната натрия, происходит большая выщелачиваемость радия, чем урана.

Процесс растворения минералов и пород играет, видимо, очень незначительную роль, преобладает выщелачивание. К тому же следует учесть, что в природе мы имеем преимущественно трудно растворимые минералы и породы. Отсюда, как следствие, вытекает, что в породах может быть смещено радиоактивное равновесие и содержание радия будет значительно меньше того, которое соответствует радиоактивному равновесию. Этот факт имеет большое значение при определении возраста пород. Исчезновение радия из минерала сопровождается в равной мере потерей и свинца, а, следовательно, получается уменьшенный возраст.

Выщелачиваемость радия из пород, как показали опыты Смагиной-Старик, может достигать большой величины — 33%, при этом уран в растворе не был обнаружен. По предварительным данным Комлева, выщелачиваемость радия из пород значительная.* Изучение способности различных радиоэлементов выщелачиваться из минералов и пород может быть легко проведено в лабораторных условиях. Необходимо накопить достаточно экспериментальных данных. Имеющийся материал не позволяет точно установить процент выщелачиваемости радия и урана для каждого минерала или породы, так как эта величина зависит также от степени сохранности образца. Можно лишь наметить колебание процента выщелачиваемости для отдельных минералов, например, выщелачиваемость радия и урана из вторичных минералов (торбенит) значительно больше, чем из первичных (хлопинит).

Значительно более сложным является экспериментальное изучение выщелачиваемости иония. За отсутствием данных мы не можем сделать общего заключения о способности иония переходить в раствор. Можно лишь предположить, что из торийсодержащих минералов ионий, будучи его изотопом, не будет выщелачиваться.

Вторым процессом, приводящим к нарушению радиоактивного равновесия, является эманирование. Явление эманирования заключается в том, что образующаяся эманация в твердом теле частично переходит из него в жидкую фазу (воду или органические жидкости) или в газовую фазу (атмосферу). Отношение количества эманации, перешедшей в воздух или в воду, по отношению ко всей эманации, находящейся в равновесии с радием, содержащимся в данном образце, называется коэффициентом эманирования.

Явление эманирования было замечено вскоре после открытия радиоактивности. Многочисленные определения, производившиеся очень большим числом авторов, содержания эманации и радия в природных водах установили, что во многих случаях количество эманации значительно превышает содержание радия. Трудно представить, что радий и радон переходят из породы в воду в соответственно равных количествах, и лишь благодаря адсорбции радия

* Уран не определялся.

окружающими породами происходит уменьшение его содержания в воде.

Оснований для такого представления мало, хотя факт адсорбции радия породами совершенно несомненен. Если бы было правильно это представление, то в местах, связанных с водами, содержащими большее количество радона, должна была бы наблюдаться значительно повышенная радиоактивность окружающих пород, так как сравнительно большая продолжительность жизни радия позволяет ему концентрироваться.

Аналитические данные скорее говорят о том, что в природе происходит разделение радия и его продукта распада — радона.

Имеющиеся данные о содержании эманаций в воздухе¹⁰⁹ не позволяют точно оценить эманационную способность минералов и пород, так как содержание эманаций в воздухе сильно колеблется в зависимости от ряда факторов. Кроме того, по результатам определений содержания эманаций в воздухе мы можем судить об этом явлении лишь в общем масштабе; при определении же геологического времени нас интересует эманационная способность отдельных образцов минералов и пород.

Болтвуд¹¹⁰ и Стрёт¹¹¹ впервые определили эманационную способность некоторых минералов, значение которой им необходимо было знать для определения радия эманационным методом. Результаты Стрёта выражены в относительных единицах, но несмотря на это они представляют несомненный интерес для характеристики эманационной способности различных минералов.

На основании результатов, полученных Болтвудом и Стрёттом, можно заключить, что одни и те же минералы обладают очень различными коэффициентами эманационной способности. Например, эманационная способность монацита из Бразилии меньше примерно в 200 раз, чем монацита из Норвегии. Разные образцы Норвежского монацита обладают также сильно отличающимися коэффициентами эманационной способности. Вместе с тем можно указать на минералы из группы ниобо-тантало-титанатов, эманационная способность которых во всех случаях очень мала.

Следует еще отметить работы Линда и Уитмора¹¹² по изучению эманационной способности карнотитовой руды. Во всех исследованных случаях коэффициент эманационной способности оказался большим и достигал 60%.

Все упомянутые работы носят несколько ориентировочный характер, поскольку не учитывалось влияние большого количества внешних факторов. Еще в первых работах по изучению эманационной способности было замечено Рёзерфордом¹¹³ и М. Кюри¹¹⁴, что ряд факторов может оказывать значительное влияние на это явление. К числу таких факторов следует прежде всего отнести: а) температуру, б) влажность, в) степень раздробленности, г) химический состав соли, е) строение кристаллической решетки и ее состояние. Изучением влияния этих факторов на эманационную способность мы обязаны главным образом Коловрат-Червинскому¹¹⁵ и Гану с сотрудниками¹¹⁶. К сожалению, все эти работы проводились только на искусственных неорганических препаратах.

Поэтому я счел необходимым изучить явление эманирования минералов и пород на основе имеющихся данных для искусственных препаратов.

Ниже приводятся полученные автором и О. С. Меликовой данные эманлирующей способности минералов.

Таблица 14
Эманлирующая способность минералов

№№ п/п	Минерал или порода	Содержание в г на 1 г минерала		Коэффициент эманирования в %	
		Ra	Th	Rn	Tn
1	Уранинит . . .	$2,6 \times 10^{-7}$	—	0,5	—
2	Хлопинит . . .	$2,3 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-2}$	0,17	0,13
3	Отенит	$2,8 \times 10^{-8}$	—	6,2	—
4	Торбернит . . .	$6,77 \times 10^{-8}$	—	14,6	—
5	Тюямунит . . .	$3,18 \times 10^{-8}$	—	45,9	—
6	Тюямунит (Май- ли-су)	$4,06 \times 10^{-8}$	—	32,0	—
7	Ловчоррит (Хи- бины)	—	$1,1 \times 10^{-2}$	—	< 0,10
8	„Корка“ лов- чоррита	—	$1,2 \times 10^{-2}$	—	98,5
9	Сфен	—	$3,0 \times 10^{-5}$	—	31,3
10	Эвдиолит	—	6×10^{-5}	—	8,8
11	Ринколит	—	$2,9 \times 10^{-3}$	—	16,5
12	Циркон (Иль- менские горы)	—	$2,26 \times 10^{-8}$	—	23,0
13	Циркон (Мари- упольский массив)	$3,3 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-3}$	0,07	0,12
14	„Корка“ (Ал- тайского ор- тита)	—	$2,0 \times 10^{-2}$	—	39,5
15	„Корка“ (Ураль- ского орти- та)	—	$1,0 \times 10^{-2}$	—	69,0
16	Слюдянский ор- тит	—	$1,85 \times 10^{-2}$	—	0,25
17	„Корка“ (Слю- дянского ор- тита)	—	$4,26 \times 10^{-2}$	—	87,5
18	Монацит (Са- нарский)	—	$3,93 \times 10^{-2}$	—	1,2
19	Монацит (Хи- локский)	—	$9,77 \times 10^{-2}$	—	7,6

Определения для всех минералов производились при постоянных условиях температуры, влажности и степени раздробленности — 0,1 мм, и потому все величины коэффициентов являются сравнимыми. В тех случаях, когда исследовалось большое количество различных образцов минерала, приводятся минимальные полученные значения для коэффициента эманирования.

Среди полученных данных резко выделяются большие коэффициенты эманирования вторичных урановых минералов, а также ториевых минералов и, в особенности, „корок“. Колебания коэффициента эманлирующей способности для отдельных минералов лежат в пределах от 0,07% до 98,5%. Для каждого минерала имеется характеризующий его коэффициент эманирования, точно установить который не представляется воз-

можным из-за его колебаний в зависимости от степени сохранности минерала. В некоторых же случаях трудно даже установить

некоторые пределы для коэффициента эманирования; ториевые минералы (ловчоррит, ортит и др.) образуют корки, коэффициент эманирования которых может быть больше, чем для чисто отобранного минерала в 1000 раз. Коэффициент эманирования исследованных уранинитов (Сев. Карелия) по сравнению с результатами Болтвуда очень небольшой (0,5), что объясняется хорошей их сохранностью. По данным Болтвуда, коэффициент эманирования уранинитов составляет 3—11%. Коэффициент эманирования продуктов разложения уранинита достигает 23%.

Степень раздробленности оказывает не одинаковое действие на эманирующую способность различных минералов. В большинстве случаев измельчение минералов очень мало влияет на их эманирующую способность, что объясняется сравнительно легкой диффузией радона. Опыты с минералом хлопинитом показали, что при изменении удельной поверхности путем измельчения в 450 раз, коэффициент эманирования увеличивается лишь в 2 раза. Целые кристаллы циркона, раздробленные до мелкого порошка, сохраняют один и тот же коэффициент эманирования. Что касается тория, то с увеличением степени раздробленности эманирующая способность его возрастает значительно больше, чем для радона. Необходимо также отметить, что при раздроблении хлопинита наблюдался интересный вероятно характерный для других минералов факт. Опыты по изучению эманирующей способности хлопинита показали, что более крупная фракция, полученная при дроблении одного крупного кристалла, обычно имеет более низкий коэффициент эманирования, чем целый кристалл.

Это явление следует объяснить тем, что при дроблении в мелкую фракцию отходят части минерала, наиболее разрушенные и потому показывающие большую эманирующую способность. Уменьшение коэффициента эманирования для более крупных зерен объясняется тем, что разрушенные части стираются при дроблении и отходят в мелкую фракцию и, таким образом, в более крупную фракцию попадает наименее разрушенная с поверхности часть минерала. Последующее дробление крупной фракции показывает, что вновь происходит отсеивание разрушенной части с большим коэффициентом эманирования в более мелкую фракцию. На основании полученных данных для эманирующей способности, мне представляется, что минерал состоит из густой сетки капилляров, стенки которых, вероятно, благодаря радиохимическому изменению обладают меньшей твердостью и большим коэффициентом эманирования.

Влияние влажности на эманирующую способность минералов, как показали опыты, проведенные совместно с Меликовой, зависит, главным образом, от степени растворимости минерала. Эманирующая способность труднорастворимых минералов одинакова и в воздух и в воду. В случае же легкорастворимых минералов коэффициент эманирующей способности может значительно повыситься за счет растворенного радия.

Температура может оказывать очень сильное влияние на эманирование. При очень небольшом повышении температуры (до

80°—100°) из вторичных урановых минералов радон удаляется полностью.

Между выщелачиваемостью радия и эманированием наблюдается параллелизм, но прямая зависимость между этими явлениями отсутствует. Обычно коэффициент эманирования значительно больше процента выщелачиваемости. В таблице 15 приведены сравнительные данные по выщелачиваемости радия и эманированию одних и тех же образцов минерала хлопинита.

Т а б л и ц а 15

Сравнительные данные по выщелачиваемости радия и эманированию

№ образца	Удельная поверхность	Количество выщелоченного радия в %	Коэффициент эманирования в %	$\frac{\% \text{ выщелоч. Ra}}{\text{Коэффци. эманир. в \%}}$
1	0,54	0,0025	0,188	$1,3 \cdot 10^{-2}$
2	0,96	0,0037	0,160	$2,3 \cdot 10^{-2}$
3	1,33	0,0068	0,230	$2,9 \cdot 10^{-2}$
4	2,73	0,0150	0,201	$7,4 \cdot 10^{-2}$

Как видно из этих данных, коэффициент эманирования при изменении поверхности в 5 раз почти не меняется, в то время как процент выщелачиваемости увеличивается в 6 раз. Этот факт вероятно, объясняется значительно большей диффузионной способностью радона по сравнению с диффузионной способностью радия.

Изучение выщелачиваемости радиоэлементов и эманлирующей способности позволяет установить пригодность образца минерала или породы для определения их возраста. Высокий коэффициент эманирования или значительная выщелачиваемость радия из минерала показывает его непригодность для этих целей. Вторичные урановые минералы и плохо сохранившиеся образцы первичных минералов при определении их возраста дают неправильные результаты и одновременно показывают высокий коэффициент эманлирующей способности. Учесть влияние выщелачиваемости и эманирования на результаты по определению возраста не представляется возможным, так как наличие этих явлений происходит благодаря плохой сохранности образцов, что сопровождается рядом других процессов. При плохой сохранности минерала, улетучиваемость эманации может иметь меньшее значение, чем происходящая при этом большая выщелачиваемость урана, чем свинца. Имеющиеся данные показывают, что в сильно эманлирующих минералах, наоборот, имеется избыток свинца. К рассмотрению этого вопроса мы еще обратимся при анализе критериев сохранности минералов и пород (см. гл. III).

1. J. Joly, Proc. Roy. Soc., A, **102**, 682 (1923).
2. G. H. Henderson and S. Bateson, Proc. Roy. Soc., A, **145**, 563 (1934).
3. O. Hahn, Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? (1926).
Имеется русский перевод в изд. Успехи Геофизики (1933).
4. J. Joly and A. L. Fletcher, Phil. Mag., **19**, 630 (1910).
5. E. Rutherford, Wien. Ber., **120**, 303 (1911).—M. Curie et H. Kamerlingh-
Onnes, Le Radium, **10**, 181 (1913).—R. M. Forsyth, Phil. Mag. (6), **18**, 207
(1909).—S. Geiger, Wien. Ber., **132**, 69 (1923).
6. A. Schuster, Nature, **76**, 269 (1907).—W. E. Wilson, Proc. Dublin Soc., **10**,
193 (1904).—E. Rutherford a. E. Petavel, Brit. Assoc. Reports, A, 456
(1907).
7. P. Weiss et A. Piccard, Arch. sc. phys. et. nat. (4), **31**, 554 (1911).—
A. Piccard et G. Volkart, там же (5), **3**, 542 (1921).
8. E. Rutherford a. A. H. Compton, Nature, **104**, 412 (1919).—A. H. Compton,
Phil. Mag. (6), **39**, 659 (1920).
9. Д. Джинс, Вселенная вокруг нас, стр. 182. 2-ое издание. Техтеоретиздат.
(1932).
10. Wm. D. Urry, Chem. Rev., **13**, 2 (1933).
11. L. R. Maxwell, Nature, **122**, 997 (1928).
12. A. Piccard et E. Stahel, Arch. de phys. et. nat., **3**, 542 (1921).
13. C. Kirsch, Mitt. Ra-Inst., 150, Wien. Ber. **131**, 564 (1922).
14. S. Riss, Mitt. Ra-Inst. 162, Wien. Ber., 133, 91 (1924).
15. O. Hahn u. L. Meitner, Phys. Zeit., **20**, 529 (1919); Naturwiss., **7**, 611 (1919);
Ber. D. chem. Ges., **52**, 1812 (1919).—St. Meyer, Mitt. Ra-Inst., 130; Wien. Ber.,
129, 483 (1920).—St. Meyer and Hess, Mitt. Ra-Inst., 122; Wien. Ber., 128,
909 (1919).—G. Kirsch, Mitt. Ra-Inst., 127. Wien. Ber., **129**, 309 (1920).—
W. G. Guy a. A. S. Russell, Journ. Chem. Soc., **123**, 2618 (1923).—A. S. Russell
a. W. P. Widdowson, Phil. Mag. (6), **46**, 915 (1923).—A. Piccard et
E. Ressler, Arch. sci. phys. et. nat. (5), **5**, 491 (1923).—A. Grosse, Phys.
Rev., **42**, № 4, 567 (1932).—M. Neuburger, Das Problem der Genesis des
Aktiniums, Verlag F. Enke (1921).—E. Gleditsch et E. Föyner, C. R., **199**,
412 (1934).—M. Francis et Cheng-da-Chang, C. R. **198**, 733 (1934).—
F. Bruner und Schlundt, Journ. Phys. Chem., **38**, 1183 (1934).
16. B. B. Boltwood, Am. Journ. Sci., **25**, 269 (1908).
17. K. Fajans, Le Radium, **10**, 171 (1913).
18. F. Paneth u. K. Fajans, Mitt. Ra-Inst., № 59; Wien. Ber., 123, 1627 (1914).
19. O. Hahn u. L. Meitner, Phys. Zeit., **14**, 752 (1913).
20. G. Antonoff, Phil. Mag. (6), **22**, 419 (1911).
21. F. Soddy, Phil. Mag. (6), **20**, 342 (1910).
22. L. Meitner, Zeit. f. Phys., **4**, 146 (1921).
23. A. Piccard, Arch. d. Genève, **44**, 161 (1917).
24. A. Grosse a. Agruss, Journ. Am. Chem. Soc., **56**, 2200 (1934).
25. A. Dempster, Nature, **138**, № 3431, 120 (1936).
26. F. Aston, Nature, **123**, 313 (1929).
27. O. Hönigschmidt und F. Wittner, Zeit. anorg. Chem., **226**, 285—309
(1936).
28. B. Boltwood, Phil. Mag. (6), **9**, 613 (1905), Am. Journ. Sci. (4), **20**, 253 (1905).
29. B. Boltwood, Am. Journ. Sci., **23**, 77 (1907).
30. A. Holmes and R. Lawson, Phil. Mag. (6), **28**, 823 (1914); **29**, 673 (1915);
Mitt. Ra-Inst., № 70; Wiener Ber. **123**, 1373 (1914).
31. F. Soddy, Nature, **99**, 244 (1917).
32. J. R. Cotter, Nature, **102**, 425 (1919).
33. G. Hevesy and A. Gunter, Zeit. f. anorg. u. allem. Chemie, 194 (1930).
34. St. Meyer, Mitt. Ra-Inst., 111, Wien. Ber., **127**, 1236 (1918).
35. F. Aston, Proc. Roy. Soc., A, **149**, 396 (1935).
36. J. Rose and R. Stranathan, Phys. Rev., **50**, 792 (1936).
- 36a. И. Старик, Изв. Ака. Наук, стр. 225 (1937).
37. G. v. Hevesy and M. Pahl, Zeit. für physik. Chemie (A), **169**, 147 (1934).
38. J. Schintelman, Sitzungsber. der Ak. der Wissen. in Wien, Abt. 11a, 144,
B. 7, H. 8, S. 475 (1935); Mitt. d. Inst. für Radiumforschung, № 371 (1935).

39. M. Curie et S. Fakvorian, C. R., **196**, 923 (1933).
40. Lettief and W. M. Latimer, Journ. Am. Chem. Soc., **55**, 443 (1933).
41. W. Yeh, C. R., **197**, 142 (1933).
42. Fränzl und Steudel, Physik. Zeitschr., **23**, 219 (1934).
43. W. Libby, Phys. Rev., **45**, 845 (1936).
44. H. Ziegert, Zeit. f. Phys., **46**, 668 (1928).
45. G. Dieck, Zeit. f. Phys., **90**, 1 (1934); Naturwiss., **21**, 896 (1933) u. **22**, 16 (1934).
46. E. Rutherford, J. Chadwick and C. Ellis, Radiations from Radioactive Substance, p. 541 (1930).
47. Allison, Phys. Rev., **29**, 370 (1927); **30**, 66 (1927).
48. Bishop, Phys. Rev. **43**, 38 (1933).
49. S. Lingen, Zbl. f. Miner. **177** (1926).
50. S. Imori and J. Ioshimura, Sci. Pap. Inst. Phys. and Chem. Research, Tokio, **5**, 11 (1926).
51. G. Henderson and L. Turnbull, Proc. Roy. Soc., v. 145, № 855, p. 586 (1934).
52. C. Mahadevan, Indian Journ. of Phys., **1**, 445 (1927).
53. G. v. Hevesy und M. Pahl, Nature, **130**, 846 (1932).
54. R. Strutt, Proc. Roy. Soc., **80** (A), 572 (1908); **81** (A), 278 (1908); **84** (A), 194 (1910).
55. O. Hahn, Naturwiss., **20**, 86 (1932).
56. Lord Rayleigh, Nature, **131**, 724 (1933).
57. W. Libby, Phys. Rev., **44**, 512 (1933).
- 57a. R. Evans and M. Henderson, Phys. Rev., **44**, 59 (1933).
58. L. Szillard and T. Chalmers, Nature, **134**, 494 (1934).
59. O. Hahn, Naturwiss., **22**, 744 (1934).
- 59a. A. Lepape, C. R., **200**, 336 (1935).
60. A. Grosse, Journ. Am. Chem. Soc., **56**, 1922 (1934).
61. E. Rutherford, and H. Geiger, Phil. Mag. (6), **20**, 691 (1910).
62. B. Boltwood, Nature **70**, 80 (1904); Phil. Mag. (6), **9**, 599 (1905); Sill. Journ. **25**, 296 (1908).—H. McCoy, Ber. D. Chem. Ges. **37**, 2641 (1904); Journ. Am. Chem. Soc., **29**, 1698 (1907).—R. Strutt, Nature **69**, 473 (1904); **70**, 222 (1904); Proc. Roy. Soc., **76**, 88, 312 (1905).—E. Rutherford and B. Boltwood, Sill. Journ. **22**, 1 (1906).—F. Soddy and R. Pirrét, Phil. Mag (6), **20**, 345 (1910); **21**, 652 (1911).—E. Gleditsch, C. R., 148, 1451 (1909); **149**, 267 (1909); Le Rad., **8**, 256 (1911).—W. Marckwald and A. Russell, Jahrb. Rad. u. El., **8**, 457 (1911).—B. Heimann und W. Marckwald, Phys. Z., **14**, 303 (1913).—St. Meyer, Wien. Ber., **120**, 1089 (1913).—A. Becker und Jannasch, Jahrb. Rad. u. El., **12**, 31 (1915).—S. Lind and C. Whittemore, Journ. Am. Chem. Soc., **36**, 2066 (1914).—F. Soddy, Phil. Mag. (6), **38**, 483 (1919).—A. Muguet et J. Seroin, C. R., **171**, 1005 (1920).—S. Lind und L. Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc., **42**, 1170 (1920).—J. Johnstone and B. Boltwood, Phil. Mag. (6), **40**, 50 (1920).—E. Gleditsch, Archiv f. Mat. og Nat. B. **36**, 18 (1919).—F. Henrich, Chem. Zentralbl., **93**, 121 (1922).
63. Rapport de la Commission internationale de l'étalon de radium. Journ. de phys. et le radium, II, № 9, 273 (1931).
64. A. Kovarik and N. Adams, Phys. Rev., **40**, № 5, 718 (1932).
65. R. Schiedt, Sitzungsber. d. Ak. der Wissenschaften in Wien, Abt. IIa, B. 5, H. 6 (1935); Mitt. d. Inst. für Radiumforschung, № 358.
66. E. Gleditsch, Am. Journ. Sci. (4), **41**, 112 (1916).
- 66a. E. Gleditsch and E. Föyen, Am. Journ. Sci. **29**, 253 (1935).
67. R. Lawson and S. Meyer, Wien. Ber., **125**, IIa, 723 (1916).
68. S. Meyer und E. Schweidler, Wien. Ber., **122**, IIa, 1085 (1913).
69. E. Rutherford and H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A, **81**, 141 (1908).
70. V. Hess and R. Lawson, Wien. Ber., **127**, IIa, 405 (1918).
71. H. Geiger, Verh. d. phys. Ges. (3), **5**, 12 (1924).
72. F. Ward, C. Wynn-Williams and H. Cave, Proc. Roy. Soc., A, **125**, 713 (1929).
73. H. Geiger und A. Werner, Z. Physik, **21**, 187 (1924).
74. B. Boltwood and E. Rutherford, Phil. Mag. (6), **22**, 586 (1911).
75. J. Dewar, Proc. Roy. Soc., A, **83**, 404 (1910).
76. Wertenstein, Phil. Mag., **6**, 17 (1928).

77. H. Braddick and H. Cave, Proc. Roy. Soc., A, **121**, 367 (1928).
78. H. Jedrzejowski, C. R. **184**, 1551 (1927).
79. E. Rutherford and H. Robinson, Phil. Mag., **25**, 312 (1913); Wien. Ber., **121**, 1491 (1912).
80. S. Watson and M. Henderson, Proc. Roy. Soc., A, **118**, 318 (1928).
81. E. Rutherford and H. Geiger, Phil. Mag. (6), **20**, 691 (1910).
82. G. Kirsch, Proc. Am. Acad., **66**, № 10 (1931),
83. A. Kovarik and N. Adams, Phys. Rev., **50**, № 1 (1936).
- 83a. В. Г. Хлопин, Доклад, представленный от имени комиссии на XVII Международной Геологический конгресс (1917).
84. H. Fesefeldt, Z. Physik, **86**, 605 (1933).
85. H. McCoy, Phys. Rev. (2), **1**, 401 (1919).
86. B. Heimann, Wien. Ber. **123** IIa, 1369 (1914).
87. L. Meitner, Physik. Zeit., **19**, 257 (1918).
88. C. Kirsch, Wien. Ber., **131**, IIa, 551 (1922).
89. E. Rutherford, Nature, **123**, 313 (1929).
90. A. v. Grosse, Phys. Rev., **42**, № 4, 565 (1932).
91. A. Kovarik, Amer. Journ. Sci., **27**, № 157, 193 (1934).
92. G. Henderson, Proc. Roy. Soc., **145**, № 855, 591 (1934).
- 92a. A. Dempster, Nature, **136**, 180 (1935).
93. H. Ellsworth, Am. Journ. Sci. v. IX, p. 127 (1925).
94. C. Fenner, Am. Journ. Sci. (5), **16**, 382 (1928).
95. F. Hecht, Mikrochemie, **10**, 45 (1931); **12**, 193 (1932).—F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, **12**, 281 (1933); Mitt. Inst. Ra-Forschung, Wien, № 281 (1931); Am. Journ. Sci., **27**, № 161, 321 (1934).
96. F. Harnegg und B. Karlik, Sitzungsber. d. Ak. der Wissensch. Wien, Abt. IIa, V. 144, H. 5 u. 6, S. 217 (1934).
97. И. Е. Старик и А. С. Смагина, Труды Гос. Рад. Института, т. II, стр. 104 (1933).—И. Е. Старик, „Радиохимический анализ“, статья в сборнике „Анализ минерального сырья“ Химтеорет (1936).
98. G. Halledauer, Ber. Wien. Akad., **134**, 39 (1925).
99. F. Paneth und W. Koeck, Zeitsch. f. physik. Chemie, Bodenst.-Festband, **145** (1931).
100. E. Steinke, Physik. Zeits., **31**, 1019 (1930).
101. H. Schindler, Zeits. f. Physik., **72**, 625 (1931).
102. R. Evans, Phys. Rev., **39**, 1014 (1932); Rev. Sci. Inst., **6**, 99 (1935).
103. W. Urry, Journ. of Chem. Physics, **4**, № 1, 34 (1936).
104. И. Е. Старик и А. С. Смагина, Материалы центр. научн.-иссл. геол.-разв. института по геохимии, сборник 3 (1937).
105. В. И. Вернадский, Доклады АН СССР № 15, 399 (1930).—Б. А. Никитин и Л. В. Комлев, Труды Рад. Инст., т. I, стр. 157 (1930).—Л. В. Комлев, Труды Рад. Инст., т. II, стр. 207 (1933).—V. Chlopin und W. Vernadsky, Zeitsch. für Elektrochemie, № 8a, 527 (1932).
106. H. de Carvalho, C. R., **91**, 95 (1930).
107. И. Е. Старик и Н. М. Сегель, Труды Гос. Рад. Инст., т. III, стр. 218 (1937).—И. Е. Старик и Н. М. Сегель, Труды Центр. геохимической лаб. ЦНИГРИ за 1931 г., стр. 43.
108. И. Е. Старик, Сборник Академии Наук „Академику В. И. Вернадскому“, стр. 445 (1936).
109. Гесс, Ионизация атмосферы и ее причины. Стр. 91. Перевод с немецкого. Госиздат (1930).
110. B. Boltwood, Sil. J., **25**, 296 (1908).
111. B. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **76**, 88, 312 (1905).
112. S. C. Lind and C. F. Whittemore, Journ. Amer. Chem. Soc., **36**, 2066 (1914).
113. E. Rutherford, Die Radioaktivität, S. 264. Verlag, Springer (1907).
114. M. Curie, Radioaktivität, S. 289 (1912), Deutsche Ausgabe I.
115. Л. С. Коловат-Червинский, Труды радиевой экспедиции Росс. Академии Наук, № 9 (1918).
116. O. Hahn, Sitzungsberichte der Preussisch. Ak. der Wissenschaften, XXVI, S. 533 (1929).—O. Hahn und M. Biltz, Zeit. f. Phys. Chemie, **126**, 342 (1927).—M. Biltz, Zeit. f. Phys. Chemie, **126**, 323 (1927).—F. Strassmann, Naturwiss. H. 23/25, 502 (1931).

Глава III

СВИНЦОВЫЙ МЕТОД

Первоначально определение возраста пород свинцовым методом производилось лишь на основании отношения в минерале или породе общего содержания свинца к материнским веществам. В последнее же время, благодаря появившейся возможности определять изотопический состав свинца, можно вычислять возраст по

отношениям $\frac{\text{RaG}}{\text{U}}$, $\frac{\text{ThD}}{\text{Th}}$, а также по отношению $\frac{\text{AcD}}{\text{RaG}}$.

Основные принципы определения возраста пород свинцовым методом, а также возможные ошибки, свойственные всем радиоактивным методам, были рассмотрены во II-й главе. Здесь мы разберем вопросы, относящиеся лишь к свинцовому методу.

При определении правильности получаемых по свинцовому методу результатов наиболее существенную роль играют вопросы о возможном присутствии в исследуемых минералах или породах обыкновенного свинца, а также о выщелачиваемости свинца в результате вторичных процессов. Прежде всего необходимо установить на основании экспериментальных данных и теоретических соображений вероятность присутствия обыкновенного свинца в минералах и породах. Имеется много путей для разрешения этого вопроса, но для этого необходимо в первую очередь представить себе химическую и геохимическую природу свинца.

Изотопический состав свинца

Свинец является элементом, имеющим большое количество радиоактивных и нерадиоактивных изотопов. Нерадиоактивные изотопы свинца (RaG, ThD и AcD) образуются в результате распада радиоактивных рядов. Происхождение всех указанных изотопов подтверждается всем имеющимся экспериментальным материалом. Совершенно очевидно, что перечисленные радиоактивные изотопы не оказывают влияния на изотопический состав свинца, так как продолжительность их жизни очень мала. Достаточно указать, что к моменту выделения свинца из минерала, все радиоактивные изотопы, за исключением

RaD, практически успевают полностью распасться. Количество же RaD, находящееся в равновесии с одним граммом урана, ничтожно мало.

В последнее время наши знания по данному вопросу значительно углубились бла-

Т а б л и ц а 16
Радиоактивные изотопы свинца

Изотопы свинца	T	Колич. радиоэлемен. находящ. в равновесии (в г)
RaB	26,8 мин	$1,2 \times 10^{-14}$ (U = 1)
RaD	22 г.	$5,0 \times 10^{-9}$ (U = 1)
ThB	10,6 ч	$6,2 \times 10^{-14}$ (Th = 1)
AcB	36,0 мин	$1,6 \times 10^{-13}$ (AcU = 1)

годаря изотопическому анализу свинцов различного происхождения. Как указывалось ранее, магнитооптический метод не мо-

жет считаться достаточно обоснованным, и поэтому мы остановимся лишь на результатах, полученных масс-спектрографическим и спектрографическим (по сверхтонкой структуре) методами. Материалом для изотопического анализа явились свинцы, выделенные из различных минералов, а также так называемый обыкновенный свинец.

Впервые определение изотопического состава обыкновенного свинца было произведено Астоном¹ (по просьбе Пигота²) в 1927 году. Как и следовало ожидать, обыкновенный свинец является смесью изотопов, соотношение для которых оказалось следующим: $Pb_{206} : Pb_{207} : Pb_{208} = 4 : 3 : 7$. Наряду с основными изотопами Астон указал на возможное присутствие небольших количеств Pb_{203} , Pb_{204} , Pb_{205} и Pb_{209} .

Открытие изотопа Pb_{207} послужило одним из доказательств в пользу самостоятельного существования актинового ряда. Спустя два года Астон³ определил изотопический состав свинца, выделенного Пиготом из брёггерита. В этом случае были обнаружены лишь три изотопа свинца, но, совершенно естественно, в других соотношениях, чем для обыкновенного свинца ($206 : 207 : 208 = 100 : 10,7 : 4,5$). На основании полученных Астоном данных, Рёзерфорд⁴ вычислил T_{AcU} . В 1933 г. Астон⁵ опубликовал большую сводку полученных им результатов по определению изотопического состава свинцов. Вновь определенный изотопический состав обыкновенного свинца (подготовленного Пиготом) подтвердил ранее полученные результаты.

В этой работе Астон установил количественное соотношение изотопов свинца (см. табл. 17).

Т а б л и ц а 17

Изотопический состав обыкновенного свинца (Астон 1933 г.)

Масса свинца	203	204	205	206	207	208	209	210
% содержания	0,04	1,50	0,03	27,75	20,20	49,55	0,85	0,08

Среднее значение массы составляет 207,19.

В свинцах же, выделенных Гроссе из ряда минералов, удалось обнаружить лишь Pb_{206} , Pb_{207} , Pb_{208} . Соотношение изотопов в зависимости от возраста и содержания урана и тория в минералах естественно меняется (см. табл. 19 на стр. 70).

В опубликованной в 1936 г. работе Астон⁶ согласился с указанием Демпстера⁷, Бейнбриджа и Джордана^{7а} и считает лишь четыре изотопа безусловно доказанными в обыкновенном свинце (см. табл. 18).

Совершенно точные результаты по изотопическому составу свинца были получены спектрографическим методом по сверхтонкой струк-

Т а б л и ц а 18

Изотопический состав обыкновенного свинца (Астон 1936 г.)

Масса свинца	204	206	207	208
% содержания	1,5	28,3	20,1	30,1

Т а б л и ц а 19

Изотопический состав и атомный вес свинцов, выделенных из сильно радиоактивных минералов

Происхождение свинца	Изотопич. состав			Средн. масса	Атомн. вес	Автор, производивший определение атомного веса свинца
	Pb ₂₀₆	Pb ₂₀₇	Pb ₂₀₈			
	в процентах					
Смолка (Катанга)	93,3	6,7	(0,02)	206,067	206,048	Гёнигшмит и Биркенбах ¹⁰ Бакстер и Алтер ⁹
					206,00	
					205,97	
					206,02	
Торит (Норвегия)	4,6	1,3	94,1	207,897	206,02	Гёнигшмит, Захтлебен и Баудрекслер ¹¹ Гехт и Крупа ¹² Бакстер, Фолл, Темлер ¹³ Гёнигшмит ⁵⁷ , Фаянс ¹⁴
					206,04	
					206,05	
Уранинит (Уильберфорс)	85,9	8,3	5,8	206,199	206,195	Бакстер и Блисс ¹⁵
Уранинит (Медвежье озеро).	89,8	7,9	2,3	206,102	206,058	
Смолка (Морогоро)	93,1	6,9	0	206,069	206,054	Бакстер и Алтер ¹⁶ Марбл ¹⁷ Гёнигшмит и Горовиц ¹⁸
					206,046	

туре. Не останавливаясь на истории развития этого метода приведу последние данные, полученные Розе и Странадзенем^{8*} (см. табл. 20):

Т а б л и ц а 20

Данные изотопического состава свинцов различного происхождения (Розе и Странадзен, 1936 г.)

Минерал	Галенит (Миссури)	Карнитит (Колорадо)	Уранинит (Уильберфорс)	Смолка (Медвежье Озеро)	Смолка (Медвежье Озеро)	Смолка (Катанга)
Изотопический состав по сверхтонкой структуре	208	51,5	32,2	6,2	4,7	2,8
	206	26,3	52,2	86,6	86,2	88,8
	207	21,4	15,6	7,2	9,1	8,4
	204	0,8	—	—	—	—
Средняя величина массы в переводе на химическую шкалу	207,20	206,75	206,17	206,15	206,11	206,04

* Результаты, хорошо совпадающие с данными Розе, получил в 1937 г. Крокер (А. М. Crooker, Can. J. Research, Sec. A., 14, 115 (1936)).

Некоторое расхождение вычисленных на основании изотопического состава значений атомного веса и экспериментально найденных можно объяснить тем, что определения производились не на одних и тех же образцах выделенных свинцов. Приведенные в таблице 17 величины атомного веса уранового свинца, выделенного и определенного различными авторами из смолки (Катанга), показывают, что найденные значения колеблются от 205,97 до 206,05. Бакстер и Алтер¹⁶ считают атомный вес уранового свинца равным 206.

Обыкновенный свинец

На основании изотопического анализа установлено существование в обыкновенном свинце четырех изотопов: Pb_{206} , Pb_{208} , Pb_{207} , Pb_{204} . Радиоактивное происхождение первых двух изотопов ни у кого не вызывает сомнений. В отношении Pb_{207} вопрос остается нерешенным, и в списке изотопов свинца Гевеши¹⁹ поместил Pb_{207} (AcD) и Pb_{207} (обыкновенный свинец). Следует отметить, что термин „обыкновенный свинец“ употребляется в двух значениях: 1) обычный рудный свинец, являющийся смесью изотопов с атомным весом 207,2, и 2) свинец с атомным весом 207 нерадиоактивного происхождения. Вопрос о Pb_{204} не решен, но автору представляется вероятным, что Pb_{204} является продуктом распада ThD (см. главу II).

Существование Pb_{207} не радиоактивного происхождения не имеет экспериментальных доказательств. Лишь найденное при изотопическом анализе свинца большое количество Pb_{207} послужило основанием для предположения о существовании обыкновенного свинца, проверкой правильности которого могут явиться: 1) определение разницы в массах AcD и обыкновенного свинца, 2) определение возраста обыкновенного свинца по соотношению в нем изотопов $\frac{AcD}{RaG}$. Первый путь вряд ли удастся осуществить в ближайшее время, так как методы определения изотопического состава не обладают еще достаточной чувствительностью. Поэтому я использовал второй путь²⁰ и вычислил возраст земли на основании данных содержания Pb_{207} и Pb_{206} в обыкновенном свинце. При этом необходимо учесть, что с момента отделения свинца от материнских веществ соотношение $\frac{AcD}{RaG}$ не изменялось, и, следовательно, к полученному возрасту необходимо прибавить время самостоятельного существования свинца. Верхним пределом времени самостоятельного существования свинца является максимальный известный нам геологический возраст — 1600 миллионов лет, а наиболее распространенный возраст свинца — 300-400 миллионов лет. Вычисленный возраст свинца по уравнению

$$\frac{AcD}{RaG} = 0,04 \frac{\lambda_U (e^{\lambda_{AcD} t} - 1)}{\lambda_{AcD} (e^{\lambda_U t} - 1)} \quad (7)$$

составляет 2,65. 10⁹. При более точном вычислении возраста следует учесть, что соотношение $\frac{AcU}{U_1}$ меняется со временем. Легко вычислить значение соотношения $\frac{AcU}{U_1}$ для максимального геологического возраста и наиболее часто встречающегося возраста свинца.

Если обозначить первоначально существовавшее количество урана через U_0 , то количество урана к моменту времени t_1 будет

$$U_1 = U_0 e^{-\lambda U t_1}$$

и аналогично, для настоящего времени (t_2):

$$U_2 = U_0 e^{-\lambda U t_2}$$

отсюда

$$\frac{U_1}{U_2} = e^{\lambda U (t_2 - t_1)} \quad (8)$$

или

$$\frac{U_1}{U_2} = e^{\lambda U \cdot a}, \text{ где } a = t_2 - t_1$$

Для актиноурана мы также можем написать

$$\frac{AcU_1}{AcU_2} = e^{\lambda_{AcU}(t_2 - t_1)} = e^{\lambda_{AcU} \cdot a}$$

тогда

$$\frac{AcU_1}{AcU_2} \cdot \frac{U_2}{U_1} = e^{(\lambda_{AcU} - \lambda U) \cdot a}$$

и так как в настоящий момент $\frac{AcU_2}{U_2} = 0,004$, то

$$\frac{AcU_1}{U_1} = e^{(\lambda_{AcU} - \lambda U) \cdot a} \cdot 0,004 \quad (9)$$

Вычисление возраста на основании содержания Pb_{206} и Pb_{207} в обыкновенном свинце производится по следующей формуле:

$$\frac{e^{\lambda_{AcU} t} - 1}{e^{\lambda U t} - 1} = \frac{AcD}{RaG} \cdot \frac{U}{AcU} \quad (10)$$

Вычисления, произведенные на основании данных содержания Pb_{206} и Pb_{207} в обыкновенном свинце, показывают во всех случаях возраст менее 3-х миллиардов лет, что находится в согласии с нашими представлениями о возрасте земли (см. табл. 21).

На основании этого расчета можно считать, что избыточного количества радиоактивного изотопа Pb_{207} в обыкновенном свинце нет и, вероятно, Pb_{207} образовался благодаря распаду актиниевого ряда.

В дальнейшем под „обыкновенным свинцом“ я буду понимать смесь изотопов свинца, образовавшуюся до начала существования исследуемых нами минералов и пород, а также обычный рудный свинец. Холмс²¹ предлагает различать „рудный свинец“ и „свинец

Т а б л и ц а 21

Возраст свинца на основании соотношения $\frac{AcD}{RaG}$

a в млн. лет	$\frac{AcU}{U}$ при $\lambda_{AcU} = 1,73 \times 10^{-9} \text{ г.}^{-1}$		$\frac{AcU}{U}$ при $\lambda_{AcU} = 1,6 \times 10^{-9} \text{ г.}^{-1}$		AcD в %	RaG в %	$\frac{AcD}{RaG}$	Возраст в млн. лет при $\lambda_{AcU} = 1,6 \times 10^{-9} \text{ г.}^{-1}$	Возраст в млн. лет при $\lambda_{AcU} = 1,73 \times 10^{-9} \text{ г.}^{-1}$	Примечание
	AcU	U	AcU	U						
1500	0,0389	0,0347	20,1	28,3	0,71	2400	2100	По данным Астона для изотопического состава обыкновенного свинца		
300	0,006	0,0062	20,1	28,3	0,71	2850	2600			
1500	0,0389	0,0347	21,4	26,3	0,81	2500	2250	По данным Розе и Странадзена		
300	0,006	0,0062	21,4	26,3	0,81	3000	2700			

из пород". Отличие по изотопическому составу этих свинцов экспериментально не подтверждено, но имеются указания на различия в их атомных весах. Принятым значением для атомного веса обыкновенного свинца является 207,20, но эта величина несколько колеблется по данным ряда авторов (см. табл. 22).

Т а б л и ц а 22
Атомные веса обыкновенного свинца

Происхождение свинца и его геологический возраст	А в т о р	Атомный вес	Год
Продажный нитрат	Бакстер и Гровер ²²	207,22	1915
Церуссит, докембрий	" "	207,22	1915
Церуссит, карбон	" "	207,20	1915
Галенит, карбон	" "	207,21	1915
Галенит, послекристалловоугольный период	" "	207,22	1915
Церуссит, третичный	" "	207,21	1915
Галенит, третичный (?)	" "	207,21	1915
Ванадинит и вульфенит, третичный	" "	207,21	1915
Галенит	Ричардс и Уолсворс ²³	207,18	1916
Обычный свинец	Бакстер и Торвалдсен ²⁴	207,19	1915
" "	Ричардс и Самешима ²⁵	207,184	1920
" "	Ричардс и Путзейс ²⁶	207,18	1923
" "	Гёнигшмит и Штейнгейль ²⁷	207,23	1923
" "	Пиути и Миглиаци ²⁸	207,19	1923
" "	Гледич, Дорифельдт и Берг ²⁹	207,22	1925
" "	Ричардс и Голл ³⁰	207,187	1926
" "	Ричардс, Кинг и Голл ³¹	207,217	1926
" "	Гехт и Крупа ¹²	207,216	1936
Сульфиды, третичный	Бакстер и Блис ¹⁵	207,22	1931
Сульфиды, третичный	Бакстер и Алтер ⁹	207,21	1933
Галенит, докембрий	Бакстер и Алтер ¹⁶	207,21	1935
Галенит, ранний (?) докембрий	Марбл ³²	207,21	1937

Согласно представлениям Холмса²¹ колебания в атомном весе для различных свинцов являются вполне закономерными и зависят от возраста свинца. Холмс указывает, что рудный свинец не может происходить из изверженных пород, так как атомные веса свинца из пород и рудного свинца значительно отличаются. В качестве экспериментального доказательства Холмс приводит данные Пиутти и Миглиацци²⁸ для атомного веса свинца котунита извержения Везувия 1906 г. Полученное этими авторами среднее значение (207,05) значительно отличается от атомного веса обычного свинца. С другой стороны Холмс вычислил атомный вес свинца по данным Гевеши содержания в средней пробе гранита U, Th и Pb. Полученное значение для атомного веса составляет 206,96 и, так как по расчетам Холмса среднее содержание свинца в средней пробе гранита в 8 раз больше, чем образовалось благодаря радиоактивному распаду, то атомные веса свинца в зависимости от возраста могут колебаться между 207,22 и 207,19. Холмс при вычислениях не принимал во внимание распад актинового ряда, что очень сильно меняет всю картину. Марбл³², наоборот, указывает на постоянство атомного веса „обыкновенного свинца“ и на этом основании считает, что по всей вероятности этот свинец не мог образоваться путем радиоактивного распада в земной коре. Благодаря различному периоду полураспада урана и тория свинцы, образующиеся путем радиоактивного распада в различное время, должны иметь разный изотопический состав, а отсюда и атомный вес. Марбл считает вероятным, что обыкновенный свинец имеет космическое происхождение, но при этом остается непонятной идентичность изотопов обыкновенного свинца с изотопами RaG, ThD и AcD.

Т а б л и ц а 23

Изменение величины атомного веса обыкновенного свинца в зависимости от его возраста

Возраст свинца в млн. лет $t_2 - t_1$	Количество образовавшегося RaG в $g \times 10^6$	Количество образовавшегося ThD в $g \times 10^6$	Количество образовавшегося AcD в $g \times 10^6$	Вес всего свинца в $g \times 10^6$	Атомный вес смеси изотопов свинца
0	3,200	3,702	3,249	10,151	207,04
300	2,943	3,368	3,228	9 539	207,04
1500	1,789	1,934	3,010	6,733	207,02

Нужно заметить, что Марбл не принимает во внимание распада актинового ряда. В последнем же случае, как показывают мои вычисления²⁰, средний атомный вес свинца может сохраняться практически почти постоянным для некоторого отрезка времени. Несколько примеров могут проиллюстрировать вышесказанное. Присем содержание в земной коре $U = 6 \times 10^{-6} g$, $Th = 24 \times 10^{-6} g$ и предположим, что возраст земли составляет 3 миллиарда лет. На основании этих данных можно определить атомные веса свинцов, отделившихся от материнских веществ: 1) в настоящий момент, 2) 300 миллионов лет тому назад и 3) 1500 миллионов лет тому назад.

В вычислениях принимались следующие значения для констант: $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10}$ год⁻¹, $\lambda_{Th} = 5,3 \times 10^{-11}$ год⁻¹, $\lambda_{AcU} = 1,7 \times 10^{-9}$ год⁻¹. Из таблицы 23 видно, что значительные изменения в возрасте свинца практически не влияют на величину атомного веса. Поэтому постоянство атомного веса не является доказательством нерадиоактивного происхождения свинца.

Имеющиеся данные для атомного веса свинцов не позволяют сделать никаких выводов о природе обыкновенного свинца. В настоящее время мы располагаем очень ограниченным экспериментальным материалом для решения вопроса о происхождении свинца, но все же, в нашем распоряжении имеются две возможности подойти к решению этого вопроса. Первый путь состоит в определении возраста обыкновенного свинца по отношению $\frac{AcD}{RaG}$, найденному путем изотопического анализа. Об этом способе мы уже говорили. Полученные результаты вычислений говорят в пользу радиоактивного происхождения обыкновенного свинца. Второй путь заключается в следующем: вычислить возраст земли на основании средних содержаний в породах U, Th и Pb. Если полученный возраст находится в согласии с данными, полученными другими методами, то имеются основания предполагать радиоактивное происхождение всего свинца. Вычисление возраста земли на основании среднего содержания свинца, урана и тория в земной коре, впервые сделал Рёссель³³. В то время (1921) отсутствовали достоверные данные о среднем содержании свинца в породах, и Рёссель производил вычисления, не учитывая распад самостоятельного актиниевого ряда. Полученное Рёсселем значение для возраста земли — 11 000 миллионов лет — является преувеличенным. В 1926 г. Холмс³⁴ произвел аналогичное вычисление возраста земли по данным Кларка и Штейгера³⁵ для среднего содержания свинца в земной коре ($7,5 \times 10^{-4}$ %) и принимая среднее содержание урана и тория соответственно 6×10^{-4} % и 15×10^{-4} %. Возраст земли оказался равным 3 700 миллионов лет. Впоследствии Холмс³⁶, исходя из того, что изотоп Pb₂₀₇, найденный Астоном в обыкновенном свинце в количестве $\frac{3}{14}$, в основной своей массе нерадиоактивного происхождения, ввел поправку в вычисления возраста земли и получил значение возраста равное 2 900 миллионов лет или, округленно, 3 000 миллионов лет.

Благодаря работам Гевеши¹⁹ наши представления о среднем содержании свинца в земной коре несколько изменились. По данным Гевеши среднее содержание свинца в земной коре составляет $1,6 \times 10^{-5}$ г на 1 г породы.

На основании вновь полученных данных, Гевеши вычислил количество RaG и ThD, которые должны были образоваться за 1 600 миллионов лет, принимая среднее содержание урана в земной коре равным 4×10^{-6} г/г породы, а тория — $1,6 \times 10^{-5}$ г/г породы. Оказалось, что всего свинца должно было образоваться $1,9 \times 10^{-6}$ г/г породы, в то время как найденное среднее содержание свинца

в породах составляет $1,6 \times 10^{-5} \text{ г/г}$ породы, т. е. в 8 раз больше. Гевеши считает, что при вычислении возраста земли следует учитывать особенности геохимического поведения свинца. Согласно представлениям Гольдшмидта свинец обладает халькофильной природой. В железной фазе свинец накапливается примерно в 10 раз больше, чем в силикатной фазе. Поэтому при вычислении возраста земли необходимо учитывать среднее содержание свинца во всей массе земли. Эти данные можно получить на основании определений Ноддак³⁷ содержания свинца в метеоритах и соотношения железной, никкелевой и силикатной частей, вычисленного на основании сейсмических исследований. Произведенные Гевеши вычисления приводят к возрасту земли, равному $2,4 \times 10^{10}$ лет. В расчетах Гевеши исходил из того, что около одной трети существующего в настоящее время свинца является RaG и принимал среднее содержание RaG для метеоритного и земного вещества равным $2 \times 10^{-6} \text{ г}$ на 1 г породы, а урана — $5 \times 10^{-7} \text{ г}$ на 1 г породы.

Возраст $2,4 \times 10^{10}$ лет, полученный Гевеши, характеризует возраст земного вещества. Данные космической распространенности Pb, U и Th не обладают большой точностью, так как вычисление их основано на предположении, что средний состав всего вещества метеоритов равен таковому для всей земли. При вычислении среднего содержания в метеоритах необходимо знать распространенность железных метеоритов, каменных метеоритов и троилита, определение которой также основано не только на экспериментальных данных, но требует дополнительных допущений. Трудно также оценить точность полученных И. и В. Ноддак результатов по определению среднего содержания Pb в метеоритах, так как, к сожалению, они не приводят точного описания примененных ими методов. Не исключена возможность, что коэффициент в величине содержания свинца в метеоритах меньше, чем приведенный Ноддак, и тогда вычисленный возраст соответственно должен быть уменьшен.

Холмс²¹, на основании произведенных Гевеши и Гобби анализов на содержание свинца в изверженных породах и данных о среднем содержании урана и тория в различных породах, вычислил отношение свинца, который должен был образоваться при радиоактивном распаде за 1600 миллионов лет (Pb¹), к найденному количеству свинца (Pb).

Т а б л и ц а 24
Отношение Pb/Pb¹ в различных изверженных породах (по Холмсу)

Название породы	Число образцов в смеси	U $\times 10^6 \text{ в г}$	Th $\times 10^6 \text{ в г}$	Pb ¹ $\times 10^6 \text{ в г}$	Pb $\times 10^6 \text{ в г}$	Pb/Pb ¹
Гранит различного происхождения . .	58	9,0	20,0	3,7	30,0	8
Габбро и родственные породы	67	2,4	5,1	1,0	5,0	5
Базальт	1	1,5	1,7	0,5	4,0	8
Кимберлит	1	3,2	4,7	1,5	16,0	15
Амфиболит	1	0,9	3,1	0,5	15,0	30
Дунит	—	1,4	3,4	0,6	42,0	70

Во всех случаях величина отношения значительно больше единицы, что указывает на присутствие обыкновенного свинца (см. табл. 24).

Для дунита отношение Pb/Pb^1 равно 70, и поэтому, если принять радиоактивное происхождение всего свинца, то полученный результат находится в резком противоречии со всеми данными о возрасте земли.

Следует отметить, что лишь при анализе гранитов и габбро имелось достаточное количество образцов для получения среднего значения. Свинец в остальных породах определялся лишь в одном образце, и поэтому вряд ли можно принимать эти значения как характерные для этих пород.

Наконец следует отметить приводимые А. Холмсом²¹ данные Смиса (Smythe) содержания U, Th и Pb в 2950 образцах (вероятно, в средней пробе): урана — 8×10^{-7} г на 1 г породы, тория — 3×10^{-6} г на 1 г породы и свинца — 24×10^{-6} г на 1 г породы. Возраст земли на основании этих данных превосходит в 60 раз максимальный геологический возраст и находится в большом противоречии с другими известными нам данными. В данных Смиса обращают на себя внимание очень низкие значения для содержания урана и тория в породах и несколько повышенные для свинца. Все полученные результаты определений возраста не могут претендовать на большую точность. Этот период жизни земли нам представляется туманно, и поэтому, естественно, все вычисления основаны на ряде гипотез. Основа радиоактивного метода определения геологического времени — постоянство скорости распада в незнакомой нам обстановке образования планеты, может подвергаться критике. Доказательством постоянства скорости распада являются экспериментальные проверки при очень высоких температурах и давлениях, а также теоретические расчеты условий неустойчивости ядер атомов. Отсутствие точного значения для λ_{Th} и недостаточная точность существовавших методов определения тория имеют большое значение при разрешении этого вопроса. Кроме того во всех производившихся до сего времени вычислениях не принимался во внимание распад актинового ряда. Поэтому я произвел новые расчеты, в которых принимается во внимание распад самостоятельного актинового ряда, что заставило разработать новый способ вычисления, с учетом распада всех трех радиоактивных рядов. Вывод уравнения, решение которого производится с помощью номограммы, будет дан далее.

В качестве данных среднего содержания Pb, U и Th в земной коре я взял значения, применявшиеся Гевеши. Нужно отметить, что содержание тория вряд ли определено с достаточной точностью, так как отсутствуют достаточно надежные методы определения тория. Мне представляется, что при вычислении возраста следует брать данные содержания Pb, U и Th в земной коре, а не космической их распространенности. Если Земля, образовавшаяся из вещества Солнца, первоначально содержала среди прочих элементов свинец, то последний, согласно представлениям Гольдшмидта, накапливался, главным образом, в железной фазе.

Вычисления возраста были произведены также для отдельных пород по тем же данным, которыми пользовался при вычислениях Холмс (см. табл. 25). В вычислениях принимались такие значения для констант распада: $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$, $\lambda_{AcU} = 1,7 \times 10^{-9} \text{ год}^{-1}$, а для $\lambda_{Th} = 4,0 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$ или $\lambda_{Th} = 5,3 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$. Применение в вычислениях различных значений для λ_{Th} практически не влияет на величину возраста.

Т а б л и ц а 25

Возраст пород, вычисленный с учетом актиноурана

Название породы	Вычисленный возраст в млн. лет	Вычисленный атомный вес свинца	Отношение $\frac{U_0}{AcU_0}$
По данным Гевеши для среднего состава земной коры	3800	—	—
Габбро	3370	206,88	1,43
Гранит	3800	206,92	0,70
Базальт	3680	206,83	0,83
Кимберлит	4130	206,91	0,41
Амфиболит	4850	206,93	0,13
Дунит	5250	206,99	0,07

На основании полученных значений для возраста легко вычислить соотношение изотопов в свинце из пород, а отсюда значение для среднего атомного веса свинца. Вычисленный атомный вес свинца для различных пород несколько колеблется и значительно ниже, чем атомный вес обыкновенного свинца, что, возможно, действительно имеет место. Единственное известное

значение для атомного веса свинца, выделенного из лавы, составляет 207,05 (Пиутти и Миглиаци). Кроме того, мы, вероятно, принимаем несколько пониженное значение для среднего содержания тория в породах, что снижает вычисленную величину атомного веса свинца из пород. Если же предположить одинаковый атомный вес свинца из пород и обыкновенного свинца, то приходится признать, что либо 1) имеется свинец с атомным весом 208 нерадиоактивного происхождения, либо 2) родоначальники рядов (U, Th и AcU) образовались в разное время. Последнее представление принадлежит Гану и Мейтнер³⁸. Их расчеты показывают, что время существования тория составляет 87×10^9 лет, урана — 24×10^9 лет и актиноурана — $3,4 \times 10^9$ лет. Последние два предположения маловероятны; легче представить недостаточно точное определение среднего содержания тория в породах или неодинаковый атомный вес свинца из пород и обыкновенного свинца.

Вычисленные значения отношения первоначально существовавшего урана к актиноурану колеблются в зависимости от найденного возраста. Наиболее вероятными значениями для возраста являются первые четыре результата.

Таким образом второй путь также приводит к представлению о том, что практически весь свинец радиоактивного происхождения.

В заключение следует отметить, что с геохимической точки зрения, как указали Ган и Мейтнер³⁸, также трудно ожидать, чтобы основная масса свинца была нерадиоактивного происхождения, так как соседние с ним по таблице Менделеева элементы (Bi, Tl) имеют почти во сто раз меньшую распространенность.

Свинец в минералах и породах

В настоящее время мы знаем, что все минералы и породы содержат свинец. В первую очередь присутствие свинца объясняется образованием его в результате радиоактивного распада. Колебания содержания свинца в отдельных минералах и породах могут достигать очень большой величины в зависимости от содержания в них материнских радиоактивных веществ — урана и тория. Некоторое представление о содержании свинца в породах и минералах можно получить на основании данных распространенности урана и тория, но содержание свинца в минералах и породах зависит также от возраста последних. В более древних минералах и породах происходит большее накопление свинца. В минерале или породе наряду со свинцом, произошедшим благодаря распаду урана и тория, в момент их образования мог войти в кристаллическую решетку посторонний свинец. Этот излишний свинец независимо от того, какого он происхождения, должен привести к неправильным результатам при вычислении возраста. Ввиду того, что в природе наблюдается полная смешиваемость изотопов свинца и колебания, как мы указывали, в атомных весах сравнительно незначительны, считают, что посторонним свинцом является обыкновенный свинец, атомный вес которого принимается равным 207,20.

Вероятность присутствия постороннего свинца, а также примерное его содержание в минералах и породах, можно установить несколькими путями.

Прежде всего мы можем использовать экспериментальные данные по изучению кристаллохимических свойств минералов, а также способности свинца сокристаллизоваться с различными соединениями. По этому вопросу в настоящее время имеется небольшое количество данных. Гольдшмидт и Томасен³⁹ изучали структуру окисей CeO_2 , UO_2 и ThO_2 и нашли, что они могут замещать изоморфно друг друга. Исследования торянита, брёгггрита и клевета показали, что они обладают той же структурой, что и исследованные окиси металлов. Они считают, что PbO_2 также способен изоморфно сокристаллизоваться с UO_2 и ThO_2 . Затем Гевеши¹⁹ указывает на способность свинца замещать кальций, а также на работы Гольдшмидта и Петерса⁴⁰ о способности свинца входить в калийные минералы силикатных пород. Этим ограничиваются наши сведения о способности свинца входить в кристаллическую решетку минералов. Применение этого экспериментального метода на других минералах встречает большие трудности, так как неизвестна с достаточной точностью их структура.

Второй экспериментальный путь состоит в кристаллизации минералов в присутствии значительных количеств свинца. Такие опыты произвел Гиллебранд⁴¹, синтезируя торинит в присутствии 25% свинца путем плавления в борной кислоте. Количество свинца, сокристаллизовавшегося с искусственно полученным торинитом, меньше 0,6%, что указывает на плохую способность свинца входить в решетку торинита. Опыты искусственного синтеза других минералов не производились, так как встречается ряд экспериментальных затруднений.

Таким образом экспериментальные методы изучения вопроса о постороннем свинце в минералах в настоящее время не могут дать полного ответа.

К разрешению вопроса о наличии обыкновенного свинца в минералах можно подойти, пользуясь аналитическими данными. Имеется большое количество определений возраста пород по включенным в них минералам. Для ряда точек можно считать с несомненностью установленным возраст пород. По получаемым результатам для возраста на основании различных минералов можно с достаточной степенью вероятности судить о присутствии в минералах обыкновенного свинца. Особенно трудно ожидать случайного совпадения результатов определений возраста по различным минералам. Для ряда мест имеются определения возраста по различным минералам, которые показывают вполне достаточную сходимость результатов. В качестве примера можно привести изученные мною пегматиты месторождения Хилка (Забайкалье), возрасты которых, определенные по монациту и хлопиниту, почти тождественны. По монациту, если взять среднее значение результатов вычислений при $\lambda_{Th} = 4 \times 10^{-11}$ год⁻¹ и $\lambda_{Th} = 5,3 \times 10^{-11}$ год⁻¹, возраст составляет 175×10^6 лет, а по хлопиниту также 175×10^6 лет. Прекрасное схождение результатов наблюдается для целого ряда месторождений. Например, результаты анализов Эльсворта⁴² для уранинита и эвксенита из Канады, отношение

$\frac{Pb}{U + kTh}$ для которых отличается не более чем на 6%. Следова-

тельно, результаты определения возраста показывают, что, как правило, в минералах не имеется значительных количеств обыкновенного свинца. Наряду с приведенными случаями, легко указать большое количество примеров значительного расхождения в результатах при определении возраста, как по различным минералам, так и по различным образцам одного и того же минерала.

Причиной расхождения в результатах определений возраста могут явиться: 1) присутствие в минерале обыкновенного свинца, 2) преимущественная выщелачиваемость либо материнских веществ, либо свинца. Для решения этого вопроса необходимо детально изучить выщелачиваемость свинца, урана и тория из минералов и пород, так как при отсутствии этих данных трудно говорить о присутствии обыкновенного свинца. Поэтому я полагаю, что определение атомного веса и изотопического состава выделенных свинцов не может окончательно установить наличие или отсут-

стве в минерале обыкновенного свинца, так как благодаря возможной различной способности урана, тория и свинца „выщелачиваться“ нарушается соотношение между $\frac{RaG}{U}$, $\frac{ThD}{Th}$. Прежде всего мы разберем имеющиеся экспериментальные данные по выщелачиваемости, а затем перейдем к результатам, полученным путем определения атомного веса и изотопического состава свинца.

Выщелачиваемость свинца из минералов и пород

При оценке „свинцового метода“ представляет интерес не абсолютная способность свинца выщелачиваться, а относительная, по сравнению с материнским веществом — ураном и торием. Лишь в результате различной выщелачиваемости урана, тория и свинца могут получиться неправильные результаты при определении возраста. Экспериментальным разрешением этого вопроса почти не занимались. Бэйлей⁴³ произвел качественные опыты по изучению растворимости ураната свинца. Опыты с крепким раствором поваренной соли и дистиллированной водой при кипячении дали отрицательный результат. В растворах не удалось обнаружить окраску при прибавлении сернистого натрия и перекиси водорода. Иные результаты получились при действии на уранат свинца радиоактивными лучами от применявшихся в последующих опытах значительных количеств радона. В этом случае в растворе поваренной соли легко были обнаружены свинец и уран, причем урана относительно перешло в раствор больше, чем свинца. В дистиллированной воде был обнаружен лишь свинец (см. табл. 26). На основании полученных результатов Бэйлей считает, что переход Pb и U из ураната свинца в раствор происходит благодаря действию радиоактивных лучей. Отсутствие такого эффекта при действии β-лучами указывает, что влияние оказывают лишь α-лучи. Применявшееся радиоактивное действие значи-

Таблица 26
Переход в раствор Pb и U при воздействии на PbUO₄ радиоактивными лучами

Среда	Колич. в г перешедшего в раствор Pb	Количество в г перешедшего U в раствор U
Дистиллированная вода	0,0043	—
Крепкий раствор NaCl	0,011	0,013

тельно сильнее, чем имеющееся обычно в радиоактивных минералах, что компенсируется в последнем случае длительностью действия в геологическое время. Влияние хлористого натрия на переход урана и свинца в раствор, согласно Бэйлей, происходит по следующему уравнению:



Оба получающиеся по этому уравнению соединения трудно растворимы. Следует предположить, что реакция идет дальше.

Растворимость $PbCl_2$ значительно повышается благодаря присутствию $NaCl$. Растворение Na_2UO_4 , вероятно, происходит в присутствии углекислоты.

Бэйлей произвел (по указанию Холмса) опыт с природным минералом (Йоахимсталльская смолка). Измельченный образец кипятился в дистиллированной воде, которая извлекла значительные количества свинца. Преимущественную выщелачиваемость свинца Холмс объясняет тем, что уранат свинца нерастворим, а какая-то часть свинца находится в растворимой форме

Опыты, произведенные автором с тем же самым минералом, а также с уранинитом из Карелии, показали обратный результат (см. табл. 27).

Таблица 27

Выщелачиваемость Pb и U из минералов дистиллированной водой

Минерал	Навеска в г	Продолжит. опыта	Количество выщелоченного урана в г	Количество выщелоченного свинца в г	
Смолка	I . .	41,45	4 мес.	0,0580	Не обнаружен
	I . .	41,45	1 "	0,0 96	
	II . .	37,35	4 "	0,0516	
	II . .	37,35	1 "	0,0090	
Уранинит	I .	8,4	1 "	0,0042	
	II .	12,5	1 "	0,0032	
	III .	24,7	1 "	0,0013	

Выщелачивание производилось в двух параллельных пробах дистиллированной водой, дважды перегазированной в кварцевом приборе. Для выяснения вопроса о возможной выщелачиваемости свинца из стекла, в один из стаканов наливалась только лишь вода, применявшаяся в опытах. Продолжительность опытов была 4 месяца и 1 месяц. Объем воды был 1 литр. После окончания опытов, раствор осторожно сливался с минерала, затем оставшаяся жидкость с минералом

переносилась на фильтр, и последний тщательно промывался водой. После выпаривания раствора до небольшого объема, добавлялась азотная кислота (до 0,01 N кислотности) и раствор подвергался электролизу при напряжении 2 V. Затем электролиз повторялся дважды при кислотности 0,001 N. Выделившийся на чашке, служившей анодом, осадок растворялся в HN_3 с прибавлением нескольких капель H_2O_2 . Затем, для отделения марганца от свинца, производилось соосаждение последнего с серноокислым барием в солянокислой среде. Осадок серноокислого бария подвергался электролизу в растворе $UO_2(NO_3)_2$. Затем платиновая чашка (анод) промывалась HNO_3 с несколькими каплями H_2O_2 , и полученный раствор выпаривался досуха. Остаток растворялся смесью 0,1N $HNO_3 + LiNO_3$, применяемой при полярографических определениях. В ряде полученных полярограмм „волна“ свинца отсутствовала. Таким образом, свинец в наших условиях не выщелачивался из уранинита. При полярографировании применялась высокая чувствительность гальванометра, и поэтому присутствие даже следов свинца (10^{-6} г) могло быть обнаружено. В контрольном опыте свинец также не был обнаружен, и, следовательно, свинец не выщелачивался из стекла.

Определение урана производилось из соединенных фильтратов после первых электролизов. Очистка осадка ураната аммония производилась углекислым аммонием. Взвешивался прокаленный осадок U_3O_8 .

Полученные результаты находятся в согласии с обычно наблюдаемым преувеличенным возрастом продуктов разложения уранинита. Вероятно, свинец не выщелачивается вследствие того, что находится в виде химического соединения — ураната свинца, а избыточный уран способен переходить в раствор. Во всех минералах имеется большой избыток урана по отношению к свинцу, и поэтому нельзя уран полностью связывать со свинцом в виде ураната свинца. В отношении сравнительной выщелачиваемости тория и свинца из минералов никаких данных не имеется. Произведенный автором опыт с монацитом не дал никаких результатов: в растворе не удалось обнаружить ни тория, ни свинца. Дальнейшее изучение выщелачиваемости несомненно даст много ценного материала для понимания основных вопросов радиоактивного метода определения геологического возраста.

Косвенные указания на происходящую выщелачиваемость из минералов мы имеем в результатах определения возраста. В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал, показывающий, что отношение $\frac{Pb}{U + kTh}$ в измененных уранинитах обычно больше, чем в хорошо сохранившихся (см. табл. 28). Исключение составляет лишь брэггерит.

Т а б л и ц а 28

Свинцовое отношение для свежих и измененных уранинитов

Минерал	Месторождение	Свежий образец	Измененный образец
Уранинит	Карелия ⁴⁴	0,30	0,33
Клевеит	Арендал ⁴⁵	0,162	0,170—0,182
Уранинит	Онтарио ⁴⁶	0,15	0,171
Брэггерит	Мосс, Норвегия ⁴⁸	0,125—0,135	0,06 —0,145
Уранинит	Индия ⁴⁹	0,12 —0,13	0,191
Уранинит	Гордония ⁵⁰	0,13	0,172
Уранинит	Hottah Lake ⁵¹	0,0529	0,0584
Уранинит	Квебек ⁴⁷	0,157	0,263

Особый интерес представляет работа по определению возраста различных по степени разрушенности частей одного и того же минерала. Впервые Девис ⁵² применил обработку уранинита слабым раствором соляной кислоты. В дальнейшем этот метод был использован Феннером ⁵³ и Гехт ⁵⁰. Произведенные Феннером анализы раствора и остатка после обработки азотной кислотой монацита и самарскита показали, что в растворе свинцовое отношение выше, чем в остатке. В особенности резкая разница наблюдается для самарскита. Естественно считать, что в раствор переходит наиболее разрушенная часть минерала и, следовательно

в данном случае мы также имеем при изменении минерала его относительное обогащение свинцом. Примененный метод имеет тот недостаток, что изменение свинцового отношения может происходить благодаря действию кислоты. Поэтому мною предложен механический метод разделения разрушенных и неразрушенных частей минерала. Для этого достаточно постепенно размельчать минерал. В более мелкую фракцию отходит более разрушенная часть минерала. Проведенные автором совместно с Меликовой⁵⁴ опыты с минералом хлопинитом показали, что возраст минерала из более мелкой фракции больше, чем из крупной. Определение эманулирующей способности подтверждает лучшую сохранность крупной фракции, чем мелкой (см. стр. 63).

Таким образом все данные говорят о том, что в урановых минералах при их разрушении происходит большею частью обогащение свинцом. Обратная картина видимо наблюдается для ториевых минералов. Правда, отсутствие точного значения для λ_{Th} значительно затрудняет исследование этого вопроса. Имеющийся экспериментальный материал указывает на очень незначительную выщелачиваемость тория, но неизвестна сравнительная выщелачиваемость свинца и тория. Многие авторы указывали на то, что возраст одного и того же минерала, вычисленный по отношению $\frac{RaG}{U}$, больше, чем по отношению $\frac{ThD}{Th}$. Холмс⁵⁵ высказал гипотезу,

по которой он считает, что выщелачиваемость ториевого и уранового свинцов различная и объяснил это следующим образом: уран легко образует труднорастворимое соединение со свинцом (уранат свинца), а для тория такое соединение не известно. Если же мы возьмем ториевые минералы, то, чем меньше они содержат урана, тем меньше шансов на образование ураната свинца, и поэтому происходит выщелачиваемость свинца. Холмс отмечает, что при выщелачивании атомы ториевого и уранового свинца равноценны, но так как урановый свинец находится в соседстве с ураном, у него меньше шансов выщелочиться, чем у ториевого свинца.

Гипотеза Холмса не имеет экспериментальных доказательств и вызывает некоторые сомнения. Каждый атом свинца по его выщелачиванию проходит относительно большой путь, и вероятность его встречи с атомами урана в разбираемых Холмсом минералах, сравнительно богатых ураном, безусловно велика. Нельзя также согласиться с рассуждением Холмса о том, что у уранового свинца меньше шансов выщелочиться, так как он находится в соседстве с ураном. Атом урана после образования из него свинца уже не существует. Наблюдающаяся же разница в результатах вычисления возраста по $\frac{Pb}{U}$ и $\frac{Pb}{Th}$ не может явиться доказательством правильности гипотезы Холмса и может быть объяснена многими причинами. Явление это сложное, и, вероятнее всего, причина расхождений в результатах обусловлена целой совокупностью факторов, одним из которых, возможно, является различ-

ная эманулирующая способность радона и торона. Окончательно этот вопрос может быть разрешен лишь по установлении точного значения для λ_{Th} и накоплении данных по сравнительной способности урана, тория и свинца выщелачиваться.

Атомные веса свинцов

Большинство данных для атомных весов свинца не позволяет судить о присутствии в минерале обыкновенного свинца, так как определение возраста этих минералов производилось не на тех же самых образцах. Поэтому представляет особый интерес рассмотреть атомные веса свинца для тех минералов, для которых нам известно содержание U, Th и Pb. В таблице 29 приведены результаты определения атомного веса свинца для радиоактивных минералов, возраст которых известен. В последней графе помещены вычисленные мною атомные веса свинца на основании содержания урана и тория в минералах, а также возраста последних.

Т а б л и ц а 29

Атомные веса свинцов, выделенных из радиоактивных минералов, возраст которых известен

№	М и н е р а л	Содержание в %			Атомный вес, найденный	Атомный вес, вычисленный
		U	Th	Pb		
1	Уранинит, Синяя Пала ⁴⁴	61,15	0,13	18,10	206,065	206,12
2	Клевеит, Аус-Агдер ⁵⁶	66,79	0,79	10,58	206,17	206,09
3	Уранинит, Блек Гилл ³⁰	66,88	1,89	15,24	206,071	206,14
4	Брёггерит, Мосс ¹⁸	67,34	5,42	8,99	206,063	206,10
5	Клевеит, Сетерсдален ²³	62,84	5,50	8,54	206,084	206,13
6	Торианит, Цейлон ⁵⁷	26,8	57,00	3,50	206,84	206,84
7	Торианит, Цейлон ⁵⁷	20,2	62,7	3,11	206,91	207,01
8	Торианит, Цейлон ⁵⁷	11,8	68,9	2,34	207,21	207,32
9	Торит, Цейлон ⁵⁷	0,72	54,45	0,36	207,77	207,77
10	Торит, Бревиг ⁵⁷	0,45	30,10	0,35	207,90	207,90
11	Урановая смолка, Медвежье Озеро ¹⁷	52,32	0,04	10,51	206,05	206,11

В вычислениях атомного веса свинцов принимался во внимание распад актинового ряда и применялись следующие константы: $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10}$ год⁻¹, $\lambda_{Th} = 5,3 \times 10^{-10}$ год⁻¹ и $\lambda_{AcU} = 1,7 \times 10^{-9}$ год⁻¹.

Отклонение вычисленных атомных весов на основании содержания в минералах U, Th и Pb от экспериментально найденных может быть объяснено рядом причин. В настоящее время мы принимаем атомный вес уранового свинца равным 206. Достоверность же этой величины нам недостаточно ясна. Правда, отклонения могут быть очень незначительны. Вторым обстоятельством, влияющим на изменение атомного веса, является неравномерная

выщелачиваемость урана, тория и свинца. Последняя причина может быть настолько серьезной, чтобы целиком объяснить все изменения в атомных весах. В большинстве случаев, при определении атомных весов хорошо сохранившихся минералов получают значения атомных весов, близкие к вычисленным на основании содержания U, Th и Pb.

Бакстер и Алтер¹⁶ вычислили значения атомных весов уранового свинца на основании данных содержания урана и тория в минералах, а также найденного среднего значения атомного веса свинца. В расчетах они принимали значения: атомный вес $Pb_{206} = 206$, атомный вес $Pb_{208} = 207,96$, $\lambda_{Th}/\lambda_U = 0,36$; актиниевый ряд не принимался во внимание. Результаты, приведенные в таблице 30, показывают, что максимальное увеличение атомного веса уранового свинца наблюдается для циртолита (206,10).

Т а б л и ц а 30

Вычисленные значения атомного веса Pb_{206} на основании результатов анализа

Минерал	Месторождение	Содержание в %		Ср. атомный вес	Ат. вес уранового свинца	Приблж. возр. (в млн. лет)
		U	Th			
Циртолит	Онтарио, Канада	0,529	0,080	206,20	206,10	600
Уранинит	Онтарио, Канада	67,6	1,57	206,05	206,04	800
Брёггерит	Мосс, Норвегия	67,2	4,4	206,06	206,02	800
Уранинит	Уильберфорс, Канада	53,5	10,4	206,20	206,08	1100
Уранинит	Блек Гилл, Южи. Дакота.	66,9	2,0	206,07	206,05	1500

В большинстве минералов мы имеем увеличение атомного веса лишь в сотых долях, что указывает на незначительное присутствие обыкновенного свинца. При подмеси 9% обыкновенного свинца к RaG происходит увеличение атомного веса на 0,1. Марбл³² указывает при обсуждении полученных им результатов по определению атомного веса свинца, выделенного из уранинита (Медвежье Озеро), что в последнем должно присутствовать 4,7% обыкновенного свинца. В расчетах Марбл не принимал во внимание актиниевый свинец, который, начиная с возраста минерала в 400 млн. лет, может повлиять на величину атомного веса свинца. Коваржик⁵⁸ вывел уравнение для вычисления возраста с учетом AcD и обыкновенного свинца. Полученные им результаты вычислений возраста уранинита (Уильберфорс) показывают, что присутствующий обыкновенный свинец мало влияет на величину возраста. Вычисленный Коваржиком возраст 1046×10^6 лет почти не отличается от обычно принимаемого — 1070×10^6 лет.

Имеющиеся данные показывают, что присутствие постороннего свинца в исследованных минералах сравнительно незначительно и не может сильно повлиять на величину определяемого возраста. К тому же ошибка, вызываемая присутствием свинца, обычно лежит в пределах точности определения возраста.

В отношении присутствия обыкновенного свинца в других известных минералах в настоящее время трудно судить за неимением достаточного количества данных. Совершенно очевидно, что в ряде минералов свинец может входить в кристаллическую решетку, и, таким образом, эти минералы не подходят для определения их возраста свинцовым методом. Лишь дальнейшие систематические работы в этом направлении дадут возможность установить, какие из минералов способны давать правильный возраст.

Все приведенные рассуждения относятся также к данным изотопического состава выделенного свинца. Разница в определяемом возрасте по отношениям $\frac{\text{RaG}}{\text{U}}$, $\frac{\text{ThD}}{\text{Th}}$ может обуславливаться не присутствием обыкновенного свинца, а различной выщелачиваемостью урана и тория.

Малая вероятность концентрации свинца в минералах, богатых ураном и торием, при отсутствии свинцовых минералов на месторождении является также некоторым доказательством отсутствия значительного количества обыкновенного свинца в радиоактивных минералах. Очень трудно ожидать обогащения свинца из пород в уранинитах.

Таким образом, на основании всех имеющихся экспериментальных данных, наиболее вероятным представляется, что в основных радиоактивных минералах обыкновенный свинец практически отсутствует. Поправка при вычислении возраста пород на присутствующий в минералах обыкновенный свинец в настоящее время является недостаточно экспериментально обоснованной. Кроме того, мы не знаем достоверно происхождения постороннего свинца в минералах и, следовательно, его атомного веса. Как указывалось уже ранее, можно ожидать разницы в атомных весах свинца, выделенного из породы и рудного свинца.

Определение свинца в минералах и породах

Определение содержания в минералах и породах смеси изотопов свинца — RaG, ThD и AcD, в виду их неактивности, не может быть произведено прямым радиохимическим методом. Обычные химические определения свинца являются достаточно точными лишь при определении значительных количеств свинца. При химическом определении малых количеств свинца основным затруднением является неполнота его выделения из анализируемых образцов. Даже наиболее разработанные и усовершенствованные методы определения свинца (Феннер⁵³) не позволяют гарантировать большую точность. Поэтому в основу метода определения малых количеств свинца была положена идея применения радиоактивных индикаторов. Независимо друг от друга, Гевеши^{18, 59} и мною⁶⁰ был предложен метод выделения свинца с добавлением радиоактивного изотопа свинца — RaD. Путем плавления или растворения минерала достигается смешиваемость изотопов свинца, содержащихся в минерале или породе, с прибавляемым количе-

ством RaD. Вследствие неделимости изотопов, по данным начальной и конечной активности RaD, можно судить о проценте извлечения свинца из породы. Количество прибавляемого RaD порядка $10^{-10} - 10^{-12}$ г, и, таким образом, оно не может сказаться на точности определения свинца, содержание которого в породах не менее 10^{-6} г. Измерения RaD производятся по кривой нарастания β -излучений RaE (продукт распада RaD). Обычно происходит частичное осаждение RaE с выделенным осадком Pb + RaD, что значительно облегчает работу в отношении длительности определения. Производить измерения по β -лучам самого RaD не представляется возможным из-за их мягкости.

Для определения активности RaE, находившегося в радиоактивном равновесии с данным количеством RaD, нет необходимости ждать наступления равновесия. Достаточно произвести несколько измерений через промежутки времени, равные периоду полураспада RaE (4,9 дня), и тогда количество RaE, отвечающее равновесию с RaD, определяется по простой формуле:

$$a_{\infty} = 2a_2 - a_1 \quad (11)$$

где a_{∞} — активность RaE, отвечающая равновесию с RaD,

a_1 — начальная активность RaE,

a_2 — активность RaE спустя 4,9 дня после первого измерения.

Вычисленные значения по нескольким измерениям находятся в хорошем согласии.

Таким образом контроль радиоактивного изотопа позволяет количественно судить о проценте выделенного свинца. Благодаря этому необязательно 100% выделение свинца, так как, зная % выделения свинца и определив выделенное его количество, можно вычислить истинное содержание свинца в породе. Метод радиоактивных индикаторов позволяет избежать основной ошибки в определении свинца — неполноты его выделения. Все же следует отметить, что более полное извлечение свинца уменьшает ошибку в его определении. Поэтому представилось интересным разработать методы выделения свинца, дающие более полное его извлечение. Методы извлечения свинца, предложенные автором и Гевеши, в принципе идентичны, но отличаются лишь элементом, добавляемым для соосаждения со свинцом. Метод Гевеши состоит в выделении свинца в виде сульфида совместно с серебром, которое добавляется с этой целью к раствору.

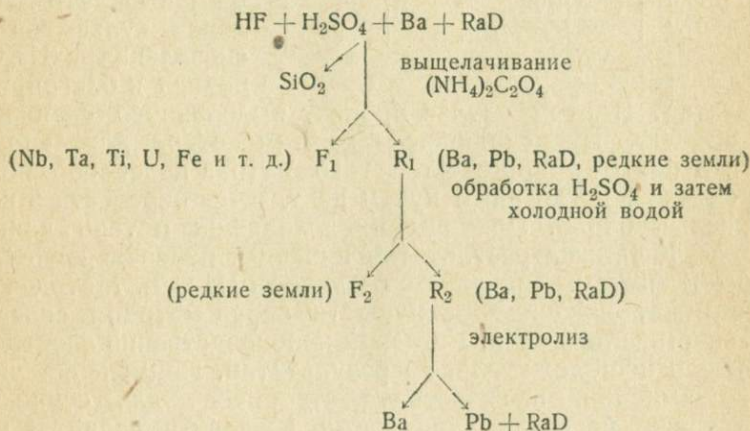
Ход анализа пород, применявшийся Гевеши и Гобби, состоял в следующем: разложение породы производится $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ в платиновой чашке до полного удаления SiO_2 . После удаления кремнекислоты, к остатку прибавляется раствор RaD известной активности и 1 литр воды. Элементы второй аналитической группы при этом преимущественно остаются в осадке и, вследствие изоморфности сернокислых солей их и свинца, удерживают большую часть последнего. Осадок отфильтровывается, сплавляется в платиновом тигле с карбонатом натрия и калия и переводится обычным путем в ацетат. Таким образом, получают два раствора,

к которым добавляется сернистое серебро (1 мг на 100 мл раствора). Осаждение серебра сероводородом начинается при кипении раствора и заканчивается на холоду. Полученный осадок Ag_2S , содержащий свинец, растворяется в крепкой азотной кислоте. Раствор содержит сульфаты, образующиеся благодаря окислению сульфидов, и поэтому выпаривается досуха, а затем растворяется в 20 мл 0,001N HNO_3 . Окончательное выделение свинца производится путем электролиза раствора в присутствии мочевины при напряжении 2V в течение 20 минут. Анодом служит платиновая проволока диаметром 0,6 мм.

Применение этого метода для выделения свинца из слабо радиоактивных минералов сложного состава, а также из некоторых пород встречает затруднение, так как в этом случае имеется много элементов, легко гидролизующихся и, следовательно, выпадающих в осадок.

Метод, предложенный мною, основан на соосаждении свинца с сернистым барием с последующим отделением элементов, мешающих определению свинца. В таком виде метод позволяет выделять свинец из минералов и пород любого состава. Наиболее сложными объектами для определения свинца являются минералы из группы ниобо-титано-танталатов, циркон, а также некоторые виды пород.

Выделение свинца из минералов группы ниобо-титанатов производится по нижеприводимой схеме:



Навеска минерала, к которой добавляется соль бария и RaD, обрабатывается плавиковой и серной кислотами. При этом образуется сернистый барий, который увлекает свинец. Последующее отделение элементов, мешающих определению свинца, производится следующим образом. В первую очередь удаляются соединения ниобия, тантала, титана, путем обработки сернистых солей насыщенным раствором щавелевокислого аммония, после чего осадок содержит сернистый барий, свинец и редкие земли. Осадок обрабатывается серной кислотой, которая затем выпари-

вается почти досуха, и редкие земли удаляются обработкой холодной водой. Тогда осадок содержит только сернокислые соли бария и свинца, которые затем разделяются, и свинец определяется, как описано выше. Разложение минерала можно также произвести путем сплавления с KHSO_4 . В этом случае кремневая кислота удаляется плавиковой кислотой после выщелачивания сплава. Кроме того, удобнее RaD добавлять не в виде раствора, а заранее соосажденный с BaSO_4 . Изучение условий соосаждения RaD с BaSO_4 , проведенное совместно с Н. Сегель, показало, что в слабо солянокислом растворе происходит полное соосаждение свинца с сернокислым барием (см. табл. 31).

Т а б л и ц а 31

Соосаждение свинца с сернокислым барием при различных кислотностях

HCl		HNO ₃		H ₂ SO ₄	
Нормальность к-ты	Процент соосаждения свинца	Нормальность к-ты	Процент соосаждения свинца	Нормальность к-ты	Процент соосаждения свинца
0,06	100	0,25	92,0	0,03	100
0,25	100	0,50	90,4	2,0	100
0,5	82,6	1,0	82,0		
1,0	80,0	2,0	57,0		
2,0	71,0				
3,0	49,0				

Полное осаждение свинца происходит только при незначительных концентрациях соляной кислоты и в растворе серной кислоты. Наиболее удобным для пользования является среда 0,06N HCl. Для разделения сернокислого бария и свинца было испытано несколько способов. Обычный метод перевода сульфатов путем сплавления с Na_2CO_3 не привел к благоприятным

результатам. В этом случае процент выделенного свинца составляет 50—60%. Происходящие при этом потери довольно значительны, и поэтому применение этого метода целесообразно лишь в тех случаях, когда иным путем не удастся перевести в раствор сернокислый барий. Причины происходящих потерь свинца не выяснены. К тем же результатам приводит переведение сульфата в карбонат путем кипячения с раствором Na_2CO_3 . Метод кипячения не имеет никаких преимуществ перед методом сплавления. Попытки разделить свинец и барий непосредственно электролизом не привели к положительным результатам. Применение уксуснокислого аммония, в качестве растворителя для сернокислого свинца также не дало возможности разделить барий и свинец. Наиболее удачно разделение бария и свинца осуществляется путем электролиза сернокислых солей бария и свинца в растворе азотнокислого уранила. В этом случае происходит почти 100-процентное выделение свинца. Преимущества такого метода совершенно несомненны, так как в этом случае не может происходить никаких потерь, и разделение свинца и бария происходит путем одной химической операции. Электролиз производится при небольшой силе тока 2—3 mA, напряжении 2V, температуре 60—70°, без применения вращающегося катода. Анодом служит платиновая чашка, диаметр которой составляет 7—8 см, а количество рас-

твора 30 мл. В качестве катода применяется платиновая спираль. Продолжительность электролиза около 3—4 часов. Таким путем достигается практически полное выделение свинца (97—98%).

При переведении цирконов в раствор с целью выделения свинца, наиболее удобным является сплавление с $5\text{KHF}_2 + 2\text{KHSO}_4$. Сплав выщелачивается насыщенным раствором щавелевокислого аммония; при этом большая часть циркония уходит в раствор. Для удаления кремневой кислоты осадок обрабатывается $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, после чего мы имеем осадок сернокислого бария с осажженным свинцом. В дальнейшем поступают так же, как и в первом случае.

Для выделения свинца из гранита и других пород также наиболее удачным методом является сплавление со смесью $5\text{KHF}_2 + 2\text{KHSO}_4$. Применение для разложения плавиковой кислоты встречает ряд неудобств, так как разложение занимает очень много времени и требует большого количества HF . Применение большого количества реактивов нежелательно, так как даже при большой их чистоте мы все же увеличиваем ошибку в определении свинца. Метод разложения гранита путем сплавления его с углекислыми щелочами также имеет недостатки, основным из которых является трудность очистки углекислых щелочей и неполнота выделения свинца по этому методу. Нужно отметить, что по первому методу свинца выделяется около 100%.

Особое внимание было обращено при выработке метода на условия смешиваемости RaD со свинцом из минерала или породы. Произведенные с этой целью работы показывают, что при различных способах переведения в раствор достигается полная смешиваемость изотопов. Определение свинца в монаците было произведено четырьмя различными способами, отличавшимися методом переведения в раствор и порядком прибавления RaD и BaCl_2 .

Способ 1-й. Навеска хорошо растертого порошка монацита помещалась в платиновую чашку, смачивалась водой и разлагалась при нагревании двумя миллилитрами крепкой H_2SO_4 . После разложения минерала добавлялись 1 мл RaD и 0,85 мл 0,1N BaCl_2 , раствор выпаривался на плитке почти досуха, и остаток обрабатывался холодной водой для удаления редких земель. После фильтрования и промывания холодной водой осадок $\text{BaSO}_4 + \text{PbSO}_4$ растворялся в очищенном азотнокислом ураниле (9 г $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ на 25 мл H_2O). После электролиза чашка, служившая анодом, тщательно промывалась дистиллированной водой. Выделившийся на платиновой чашке PbO_2 растворялся в 0,1N HNO_3 с несколькими каплями перекиси водорода и переводился на чашечку Петри. Измерения полученного осадка свинца по β -лучам для определения процента выделения свинца производились в течение 20 дней. Затем свинец переносился с чашечки Петри в бюкс, куда добавлял сь определенное количество смеси, $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$, необходимой для полярографического определения свинца.

Среднее содержание свинца в пробе 1-й из 4-х полярографических определений составляет $7,15 \times 10^{-3}$ г на 1 г минерала.

Содержание свинца во 2-й пробе (среднее из 4-х полярографических определений) $6,82 \times 10^{-3}$ г на 1 г минерала. Среднее содержание свинца из 2-х проб: $7,02 \times 10^{-3}$ г на 1 г минерала.

Способ 2-й. Навеска монацита разлагалась в платиновой чашке HF при нагревании. После разложения минерала добавлялось 0,85 мл 0,1N BaCl₂, 1 мл эталонного раствора RaD и 1 мл крепкой H₂SO₄. Затем раствор выпаривался до появления паров серной кислоты, сухой остаток смывался 100 мл холодной воды в стакан. Серноокислый барий отстаивался в течение 12 часов для лучшего отделения его от редких земель. Затем осадок отфильтровывался. В дальнейшем определение свинца производилось, как в предыдущем случае. Содержание свинца в 1-й пробе (среднее из 6 полярографических определений) $7,08 \times 10^{-3}$ г на 1 г минерала. Среднее содержание во 2-й пробе: $6,96 \times 10^{-3}$ г на 1 г минерала. Среднее содержание свинца в монаците по двум пробам: $7,02 \times 10^{-3}$ г на 1 г минерала.

Способ 3-й. Навеска монацита сплавлялась с осадком серно-кислого бария, с которым предварительно был соосажден RaD. В качестве плавня был взят KHSO₄. После плавления, сплав выщелачивался холодной водой, и осадок отфильтровывался и обрабатывался холодной водой. В дальнейшем определение свинца производилось как в предыдущих случаях. Среднее содержание свинца на основании 8 полярографических определений составляет $7,04 \times 10^{-3}$ г на 1 г минерала.

Способ 4-й отличался от 1-го лишь тем, что RaD был добавлен в чашку с минералом до его разложения H₂SO₄. Среднее содержание свинца, полученное этим способом, составляет $7,08 \times 10^{-3}$ г на 1 г минерала. Таким образом, этими опытами доказана полная смешиваемость изотопов свинца. Результаты, полученные 4 различными способами, отличаются друг от друга менее, чем на 1%. Учитывая же точность полярографического определения, составляющую $\pm 2\%$, можно считать, что в пределах точности определения независимо от способа разложения минерала происходит полное смешение изотопов. Такие же результаты были получены в опытах по разложению гранита различными способами.

Метод выделения свинца, основанный на применении в качестве радиоактивного индикатора RaD, разрешает вопрос определения малых количеств свинца. Точность определения свинца в данном случае определяется точностью измерения RaD, которая составляет $\pm 2\%$. Методы, разработанные на примере ряда минералов наиболее сложного состава, а также и пород, могут быть применены во всех случаях, встречающихся на практике. Возможно, что для некоторых минералов придется несколько видоизменять предложенные схемы химической обработки в зависимости от их состава. Основные же приемы анализа сохраняются во всех случаях.

Определение малых количеств свинца в породе до сего времени производилось колориметрическим методом и путем взвешивания

вания на микровесах. Спектроскопическое и рентгеноспектроскопическое определение свинца, как указывает Гевеши⁵⁹, уступает по своей точности вышеуказанным методам. Весовое определение на микровесах требует исключительной чистоты помещения и, кроме того, при наличии висмута дает преувеличенное содержание свинца.

Колориметрические методы определения свинца также мало пригодны при определении возраста пород. Общим недостатком всех колориметрических методов является сравнительно небольшая их точность, которая составляет примерно $\pm 10\%$. Чувствительность колориметрических определений свинца в виде сульфида и с помощью тетраметил-диамило-дифенил-метана (синяя окраска) также недостаточна. Кроме того, каждый из указанных колориметрических методов имеет свои недостатки. Определение свинца в виде сульфида может привести к ошибке: 1) в случае присутствия в растворе висмута, также образующего сульфид, и 2) вследствие возможного выделения серы в коллоидном состоянии. Образующаяся синяя окраска при прибавлении тетраметил-диамило-дифенил-метана к раствору, содержащему свинец, очень неустойчива, вследствие чего значительно затрудняется колориметрирование.

В настоящее время, для точного определения малых количеств свинца автор совместно со Смагиной-Старик применил полярографический метод⁶¹, который значительно чувствительнее и точнее других существующих методов.

Полярографический метод основан на применении ртутного капельного катода и ртутного анода. Благодаря большой поверхности анода, на последнем удерживается во все время электролиза постоянный потенциал. Катод же, обладающий малой поверхностью, весьма чувствителен к восстановлению на нем веществ, что вызывает изменение его потенциала. Таким образом, в сосуде, где производится электролиз, образуется новая электродвижущая сила поляризации, направленная против приложенной электродвижущей силы. Обновляющаяся поверхность катода остается электрохимически активной во время всего хода электролиза. На основании изучения явлений, происходящих на ртутном капельном катоде, Гейровский⁶² счел возможным применять его для электрохимического анализа. Сконструированный им прибор „полярограф“ служит для автоматической регистрации кривых зависимости силы тока от напряжения, приложенного к испытуемому электролиту. При наличии в испытуемом растворе какого-либо из ионов, при определенном потенциале образуется так называемая „волна“. Значение потенциала, при котором образуется „волна“, качественно характеризует элемент. Для количественного определения сравниваются высоты волн испытуемого раствора и стандарта.

Большим преимуществом полярографического метода является полная уверенность в том, что определяемый элемент является действительно свинцом. Висмут дает отчетливую волну на достаточном расстоянии от волны свинца. Присутствия таллия не сле-

дует опасаться. Небольшие количества таллия, находящиеся в породе при применении описанного метода выделения свинца с BaSO_4 , не попадают в окончательный раствор. Кроме того имеются полярографические методы, позволяющие различать таллий и свинец.

Полярографический метод дает возможность определять абсолютные количества свинца порядка 1×10^{-5} г с точностью до $\pm 2\%$. При увеличении навески до 10 г с той же точностью можно определить 1×10^{-6} г в одном грамме породы. Если же удовлетвориться точностью, соответствующей колориметрическому определению ($\pm 10\%$), то можно определять свинец в количествах порядка 10^{-7} г на 1 г.

Таким образом, при использовании наиболее совершенных радиохимических методов можно определять U, Th и Pb, примерно, с одной и той же точностью $\pm 2\%$. Необходимо только значительно шире применять радиохимические методы даже в случае достаточно активных минералов. Вместе с тем первоклассные аналитики пользуются до настоящего времени исключительно химическими методами определения тория и урана, которые представляют большие трудности и не дают достаточной гарантии в правильности полученных результатов.

При определении малых количеств свинца большую роль играет чистота реактивов. На это обстоятельство указывал Гевеши. Он отмечает, что все реактивы были специально очищены, но не дает точного содержания в них свинца. Вместе с тем, насколько бы тщательно ни производилась очистка реактивов, какое-то содержание свинца обязательно в них имеется. Если же учесть, что для выделения свинца из пород требуется достаточное количество реактивов, то естественно ожидать, что как бы мала загрязненность реактивов свинцом ни была, все же в суммарном количестве это выразится в значительном проценте по отношению к определяемой величине. Содержание свинца в породах очень незначительно и не превышает 10^{-5} г. Тщательно очищенные реактивы содержат в одном миллилитре раствора или в 1 г соли 10^{-7} — 10^{-8} г свинца. Если мы будем считать, что на разложение 1 г породы идет в среднем 10—15 г реактивов, то общее содержание свинца в реактивах составит величину порядка 10^{-7} — 10^{-6} г. Таким образом поправка на реактивы при определении малых количеств свинца может оказаться либо сравнимой по своей величине с определяемой, либо составит значительный от нее процент. Проверка ряда реактивов различного изготовления и специально очищенных показала, что наиболее чистым из применяемых реактивов является азотная кислота. Значительно более загрязнена свинцом фтористоводородная кислота. После 3-кратной перегонки в платиновой реторте, содержание свинца в H_2F_2 составляло 2×10^{-7} г в одном миллилитре кислоты. Все испытанные препараты K_2F_2 фирмы Кальбаум показали значительное содержание в них свинца, доходящее до 1×10^{-4} г в 1 г соли. Серная кис-

лота фирмы Кальбаум по полученным данным содержала всего лишь $1,5 \times 10^{-7}$ г на 1 г кислоты. С другой стороны, в ряде других серных кислот были обнаружены количества свинца, достигающие 10^{-4} г в 1 мл кислоты. Проведенными по специальному заказу работами в Институте чистых реактивов удалось все же получить реактивы, которые в пустой пробе не содержат свинца в заметных количествах. Таким образом, вероятно, можно добиться столь большой чистоты реактивов, которая даст возможность не вводить поправок на свинец при определении последнего в породах, но обязательным условием должно являться определение свинца в пустой пробе.

Вычисление возраста по свинцовому методу

Существует очень большое количество предложенных уравнений для вычисления возраста. Отличие их состоит, главным образом, в принимавшихся разными авторами значениях для констант λ_U и λ_{Th} , а также в способе учета распада актиниевого ряда. Как указывалось в главе II, вопрос о константах нельзя считать окончательно разрешенным, но наиболее вероятными значениями являются $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10}$ год⁻¹ и $\lambda_{Th} = 5,3 \times 10^{-10}$ год⁻¹. Американская комиссия по определению возраста принимает в вычислениях

$$\lambda_U = 1,52 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1} \quad \text{и} \quad \lambda_{Th} = 5,33 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$$

Распад актиниевого ряда до самого последнего времени учитывается, исходя из представлений об его ответвлении от уранового ряда. Имеется лишь уравнение Коваржика⁵⁸ с учетом распада самостоятельного актиниевого ряда при одновременном присутствии обыкновенного свинца. Учет обыкновенного свинца, как указывалось ранее, не является достаточно обоснованным и может привести к ошибкам. Влияние актиниевого ряда на вычисляемый возраст достаточно древних минералов и пород оказывается значительным, и, в отдельных случаях, количество образующегося AcD превосходит даже количество уранового свинца.

В основе всех уравнений лежит закон радиоактивного распада. Сравнительно небольшие возрасты минералов или пород обычно вычисляют по приближенным формулам, в которых не учитывается распад материнских веществ за протекшее время. В качестве простейшего случая возьмем минерал, содержащий уран без тория. При распаде урана со скоростью, определяемой величиной λ_U , образуется свинец. Если мы примем значение для λ_U , выраженное в миллионах лет, то найденное количество урана в г (U), помноженное на λ_U , выражает количество свинца, образующегося в минерале в течение миллиона лет. Найденное количество свинца RaG в г накопилось за время, равное $\frac{RaG \cdot 238,07}{U \lambda_U \cdot 206}$ миллионов лет.

Таким образом, мы находим приближенный возраст исследуемого минерала. Аналогично рассуждая, легко вычислить приближенный возраст минерала, содержащего торий без урана. В этом случае

формула напишется следующим образом: приближенный возраст $= \frac{\text{ThD} \cdot 232,12}{\text{Th} \cdot \lambda_{\text{Th}} \cdot 208}$ миллионов лет. При одновременном наличии в минерале урана и тория приходится один из элементов выразить в виде эквивалента (по активности) другого. Так, например, количество тория умножают на отношение констант $\frac{\lambda_{\text{U}}}{\lambda_{\text{Th}}}$ и, таким образом, получают эквивалентное тория количество урана. В окончательном виде формула для вычисления приближенного возраста в этом случае будет:

$$\text{Приближенный возраст} = \frac{\text{Pb}}{\text{U} + k\text{Th}} \cdot C \text{ миллионов лет} \quad (12)$$

где Pb — найденное весовое количество свинца

U — найденное весовое количество урана,

Th — найденное весовое количество тория,

$$k = \frac{\lambda_{\text{U}}}{\lambda_{\text{Th}}},$$

$C = \frac{1,155}{\lambda_{\text{U}}}$ выражено в миллионах лет; здесь 1,155 есть отношение атомных весов урана и свинца.

Если в минерале присутствует избыток тория по отношению к урану, то следует применять формулу:

$$\text{Приближенный возраст} = \frac{\text{Pb}}{\text{Th} + K'\text{U}} \cdot C' \text{ миллионов лет,}$$

где $K' = \frac{\lambda_{\text{Th}}}{\lambda_{\text{U}}}$ и $C' = \frac{1,115}{\lambda_{\text{Th}}}$; 1,115 есть отношение атомных весов тория и свинца. Приближенные формулы могут быть использованы лишь при вычислении возраста до 200 миллионов лет. В этом случае ошибка будет около 2%. Если приходится вычислять большие возрасты, то необходимо дополнительно учитывать; 1) образующийся AcD в результате распада актинового ряда; 2) распад материнского вещества за протекшее время, так как найденное его количество заметно меньше первоначального количества; 3) различную скорость распада урана и тория, вследствие чего эквивалентное их выражение оказывается неправильным. Для минералов, содержащих лишь торий, задача решается просто. По закону распада

$$\text{Th}_t = \text{Th}_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (13)$$

где Th_t — количество атомов тория в момент времени t ,

Th_0 — первоначальное количество атомов тория,

λ — константа распада тория,

t — искомое время,

отсюда:

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Th}}} \ln \frac{\text{Th}_0}{\text{Th}_t} \quad \text{или} \quad t = \frac{1}{0,4343 \lambda_{\text{Th}}} \log \frac{\text{Th}_0 + 1,115 \text{ThD}}{\text{Th}_t} \quad (14)$$

Последнее уравнение выражено в весовых количествах. При одновременном присутствии в минерале урана и тория до последнего времени пользуются формулой, в которой не учитывается образование AcD и применяется эквивалентное выражение тория через уран. В этом случае мы имеем:

$$U_0 = U + kTh + 1,155Pb,$$

и так как

$$t = \frac{1}{\lambda_U} \log_e \log \frac{U_0}{U_t},$$

то

$$t = \frac{1}{0,4343 \lambda_U} \log \left\{ \frac{U + kTh + 1,155 Pb}{U + kTh} \right\} \text{ лет} \quad (15)$$

Холмс преобразовал это выражение, обозначив

$$1,155 \frac{Pb}{U + kTh} = x,$$

тогда

$$t = \frac{1}{\lambda_U} \ln (1 + x) = \frac{1}{\lambda_U} \left(x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \dots \dots \right) = \\ = \frac{x}{\lambda} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{3} \dots \dots \right) = \left(\frac{Pb}{U + kTh} \cdot C \right) \cdot \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{3} \right) \text{ лет} \quad (16)$$

Таким образом исправленный возраст равен приближенному возрасту, умноженному на $\left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{3} \right)$.

Применение эквивалентного выражения тория через уран при большом содержании тория в древних минералах или породах приводит к значительной ошибке в вычислении. В качестве примера можно привести вычисление возраста монацита (Сев. Карелии) по двум формулам:

$$t = \frac{1}{0,4343 \lambda_U} \log \left(\frac{U + kTh + 1,155 Pb}{U + kTh} \right) = 1,22 \times 10^9 \text{ лет}$$

$$t = \frac{1}{0,4343 \lambda_{Th}} \log \left(\frac{k'U + Th + 1,115 Pb}{Th + k'U} \right) = 1,35 \times 10^9 \text{ лет}$$

при содержании $\left\{ \begin{array}{l} Th = 9,23 \times 10^{-2} \text{ г} \\ U = 4,04 \times 10^{-3} \text{ г} \\ Pb = 7,02 \times 10^{-3} \text{ г} \end{array} \right\}$ на 1 г минерала.

В расчетах принимались $\lambda_U = 1,6 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ и $\lambda_{Th} = 5,3 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$. Значения, полученные двумя способами вычисления для возраста монацита, расходятся на 10%.

Способ вычисления возраста с учетом AcD впервые предложил Гроссе⁶³

$$t = \frac{1}{\lambda_{(UI)}} \ln \left(1 + \frac{238U - Pb}{206UI(1+r)} \right) \quad (17)$$

где

$$r = \frac{AcD}{RaG} = R \frac{\lambda_{UI} (e^{\lambda_{AcU}t} - 1)}{\lambda_{AcU} (e^{\lambda_{UI}t} - 1)} \quad (18)$$



Рис. 5.

где R есть отношение активностей уранового и актиниевого ряда, равное 0,04.

На рис. 5 приведена кривая, вычисленная на основании экспериментальных данных Гроссе, позволяющая определить в зависимости от возраста процентное содержание AcD по отношению к RaG, а в таблице 30 вычисленные Гроссе значения для отношений $\frac{RaG}{UI}$ и $\frac{RaG + AcD}{UI + AcU}$ до 1500 лет.

Т а б л и ц а 32

Зависимость отношений $\frac{RaG}{UI}$ и $\frac{RaG + AcD}{UI + AcU}$ от возраста

Возраст (в годах) × 10 ⁻⁶	$\frac{RaG}{UI}$	$\frac{RaG + AcD}{UI + AcU}$	Возраст (в годах) × 10 ⁻⁶	$\frac{RaG}{UI}$	$\frac{RaG + AcD}{UI + AcU}$
100	0,0139	0,0145	900	0,1335	0,1450
200	0,0280	0,0293	1000	0,1495	0,1638
300	0,0423	0,0445	1100	0,1658	0,1835
400	0,0569	0,0600	1200	0,1824	0,2040
500	0,0718	0,0760	1300	0,1992	0,2258
600	0,0868	0,0924	1400	0,2164	0,2492
700	0,1022	0,1094	1500	0,2337	0,2733
800	0,1177	0,1269			

Если известен изотопический состав свинца, то на основании выражения (18) легко определить t . В противном случае приходится прибегать к приближенному решению. Для этого принимают, что весь найденный свинец состоит из одного изотопа RaG и находят возраст. Найденный возраст подставляют в формулу (18) и, таким образом, можно определить приближенное значение отношения $\frac{AcD}{RaG}$ и из равенства $Pb = RaG + AcD$ — приближенное количество RaG. Затем определяют возраст по найденному коли-

честву RaG и повторяют такие вычисления до тех пор, пока поправка на AcD будет постоянной и исправленное количество RaG будет давать один и тот же возраст. Обычно требуется производить большое количество подстановок. Кроме того указанный способ применим лишь при отсутствии тория.

Выражение, учитывающее полностью все процессы радиоактивного распада трех рядов, выводится на основании уравнений:

$$U_t = (U_t + 1,155\text{RaG}) e^{-\lambda_U t} \quad (19)$$

$$\text{Th}_t = (\text{Th}_t + 1,115\text{ThD}) e^{-\lambda_{\text{Th}} t} \quad (20)$$

$$\text{AcU}_t = (\text{AcU}_t + 1,135\text{AcD}) e^{-\lambda_{\text{AcU}} t} \quad (21)$$

где коэффициенты 1,155; 1,115 и 1,135 являются отношениями атомных весов $\frac{U}{\text{RaG}}$, $\frac{\text{Th}}{\text{ThD}}$, $\frac{\text{AcU}}{\text{AcD}}$.

Из уравнений (19), (20), (21) легко найти значения для различных изотопов свинца:

$$\text{RaG} = \frac{U}{1,155} (e^{\lambda_U t} - 1) \quad (22)$$

$$\text{ThD} = \frac{\text{Th}}{1,115} (e^{\lambda_{\text{Th}} t} - 1) \quad (23)$$

$$\text{AcD} = \frac{\text{AcU}}{1,135} (e^{\lambda_{\text{AcU}} t} - 1) \quad (24)$$

С другой стороны, мы имеем следующее равенство:

$$\text{Pb} = \text{RaG} + \text{ThD} + \text{AcD} \quad (25)$$

Отсюда получим:

$$\text{Pb} = \frac{U}{1,155} (e^{\lambda_U t} - 1) + \frac{\text{Th}}{1,115} (e^{\lambda_{\text{Th}} t} - 1) + \frac{\text{AcU}}{1,135} (e^{\lambda_{\text{AcU}} t} - 1) \quad (26)$$

Решение этого уравнения производится с помощью номограммы, которая в уменьшении $\frac{1}{3}$ дана на рис. 6. На оси ординат отложено отношение $\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}$, а на оси абсцисс — время t . Параметром при построении кривых выбран $\log \frac{U}{\text{Pb}}$. Количество AcU, соответствующее найденному количеству урана, определяемое уравнением

$$\frac{\text{AcU}}{U} = 0,04 \frac{\lambda_U}{\lambda_{\text{AcU}}} \quad (27)$$

учтено при составлении номограммы.

В целях удобства интерполяции между различными кривыми по оси абсцисс отложен масштаб для параметра $\log \frac{U}{\text{Pb}}$. Кроме

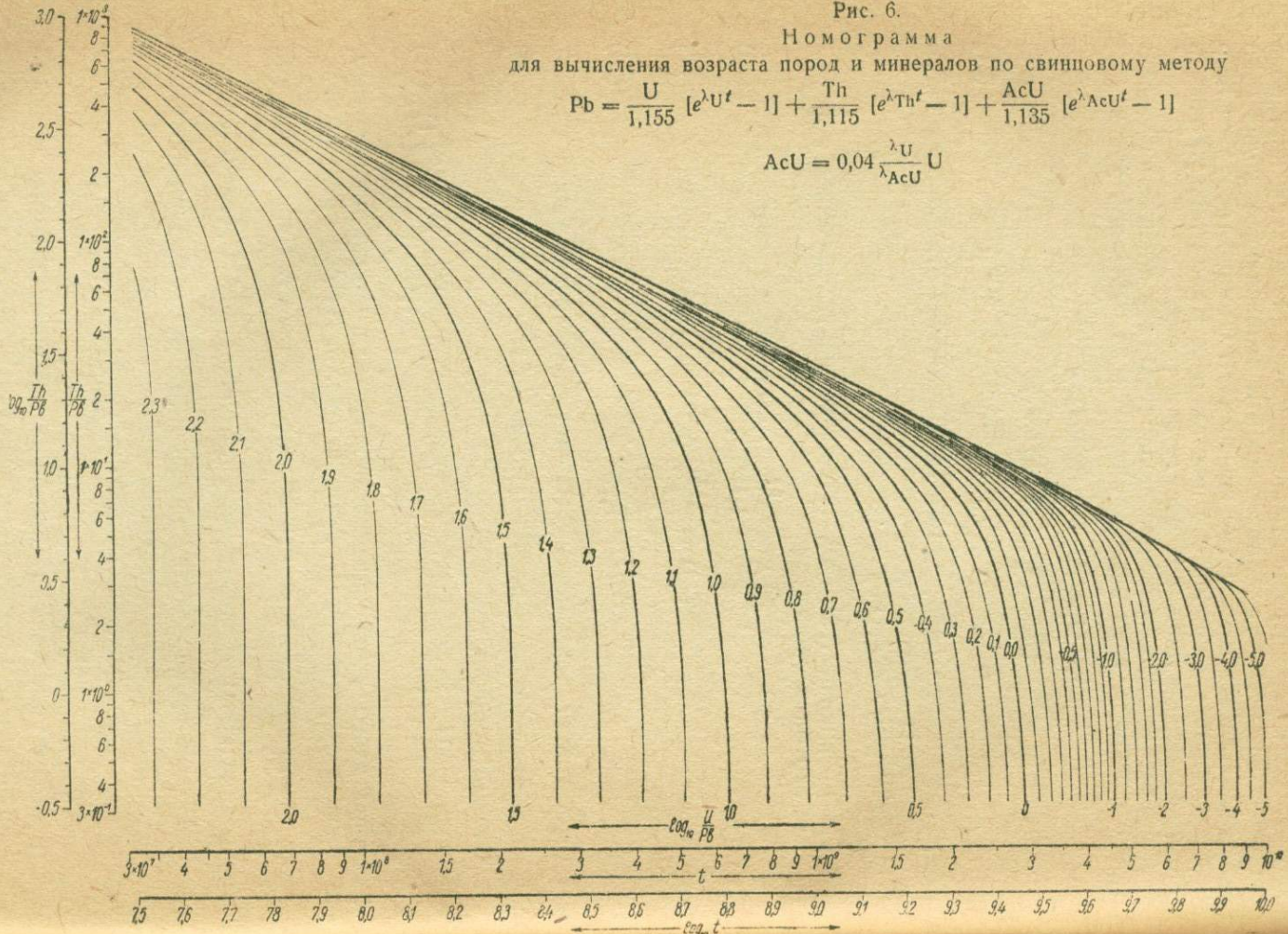
Рис. 6.

Номограмма

для вычисления возраста пород и минералов по свинцовому методу

$$Pb = \frac{U}{1,155} [e^{\lambda U t} - 1] + \frac{Th}{1,115} [e^{\lambda Th t} - 1] + \frac{AcU}{1,135} [e^{\lambda AcU t} - 1]$$

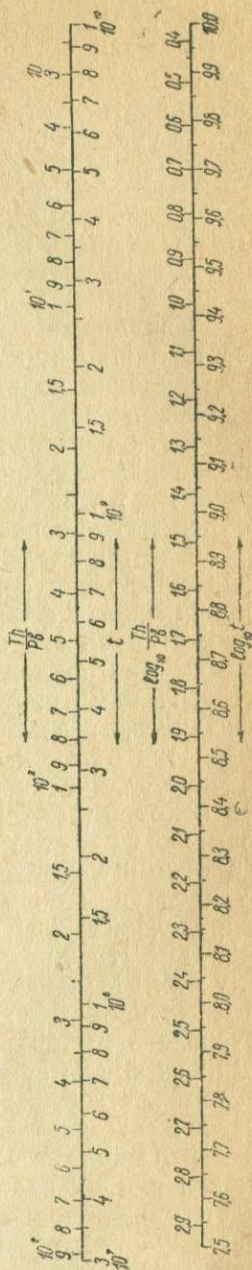
$$AcU = 0,04 \frac{\lambda U}{\lambda AcU} U$$



того приведены масштабы для логарифмов t и $\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}$. Определение t по экспериментально найденным значениям Pb, U, Th производится следующим образом: через точку, соответствующую значению $\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}$, проводится прямая параллельная оси абсцисс до пересечения с кривой, соответствующей данному значению параметра $\log \frac{\text{U}}{\text{Pb}}$. Абсцисса найденной точки определяет искомое время. Указанная номограмма позволяет вычислять возрасты от 30 миллионов до 10 миллиардов лет с вполне достаточной точностью—около 1—2%.

В случае присутствия в минерале лишь одного урана, определение возраста по приложенным номограммам производится обычным путем. В этом случае отношение $\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}$ не существует, и возраст определяется исключительно параметром $\log \frac{\text{U}}{\text{Pb}}$. Определение возраста минералов, содержащих только Th, также может быть произведено по этим же номограммам, но ввиду того, что вычисление возраста только по Th обладает меньшей точностью, прилагается в уменьшении $\frac{1}{3}$ номограмма (см. рисунок 7), позволяющая быстро и легко находить возраст по найденному количеству свинца и тория. Построение номограммы чрезвычайно простое. По одной стороне линии отложены отношения $\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}$, а по другой—искомое t . Для вычисления возраста находят значение отношения $\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}$ и смотрят по шкале, какому t это соответствует.

Рис. 7.
Номограмма
для определения возраста пород и минералов по свинцовому методу
 $\text{Pb} = \text{Th} (e^{\lambda t} - 1)$



$\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}$ и смотрят по

Таким образом, составленные номограммы позволяют вычислять возраст* на основании любых найденных содержаний U, Th и Pb. Если желательно увеличить точность вычислений, то для этого достаточно увеличить масштаб номограммы. Практической надобности в этом нет, так как определение всех величин, входящих в уравнение (λ_U , λ_{Th} , λ_{AcU} , U, Th, AcU), производится с меньшей точностью, чем производится вычисление по номограммам.

Применимость свинцового метода и критерии для определения пригодности исследуемых образцов

Свинцовый метод может быть применен для определения возраста лишь хорошо сохранившихся минералов и пород. Точность определения урана, тория и свинца в настоящее время достаточно высокая. Несколько хуже обстоит со значением констант, в особенности константы распада для тория. При наличии одного урана в минерале, точность метода, если исключить процесс выщелачиваемости, составляет около $\pm 2\%$. Свинцовый метод позволяет определять возрасты, начиная с 30 миллионов лет.

Для определения пригодности минерала для целей определения его возраста имеется ряд критериев. Эльсворт^{46, 64} указывает химические и физические особенности уранинита, характеризующие степень его сохранности. При изменении минералов происходит окисление урана, а также увеличение содержания SiO_2 и H_2O . Помимо изменений химических, происходят также изменения физические: изменяется удельный вес, понижается твердость, меняется оттенок цвета минерала, металлический блеск переходит в неметаллический. Эти же химические и физические критерии, до некоторой степени, применимы и к другим урановым минералам, но не всегда оправдывают себя. По исследованиям Коттона⁶⁵ торогуммит, являясь продуктом окисления макинтошита, дает с последним исключительное хорошее сходство в результатах определения возраста. Поэтому одни химические критерии не могут быть достаточными во всех встречающихся на практике случаях. Меньше внимания до сего времени обращали на более полные исследования радиоактивности минералов, несмотря на то, что здесь мы можем получить ряд серьезных экспериментальных оснований для суждений о степени сохранности образца. Мы уже указывали на большую разницу в коэффициентах эманирования для различных минералов. Значительное эманирование какого-либо минерала является показателем степени его измененности. Имеющийся ряд экспериментальных данных показывает, что измененность минералов сопровождается увеличением коэффициента эманирования. Это понятно с точки зрения современных представлений о механизме эманирования, достаточно изученного на искусственных препаратах. В природных условиях явление эманирования

* Номограммы, помещенные на рис. 6 и 7, из-за их уменьшения не являются рабочими и приводятся лишь для иллюстрации их характера, вследствие этого на рисунках не дана миллиметровая сетка, необходимая для расчетов.

протекает более сложно, чем в искусственных препаратах, и в этом случае мы можем ожидать некоторых особенностей в этом явлении. В искусственных препаратах радий распределяется равномерно по всему кристаллу соли, и, следовательно, условия попадания различных атомов эманации почти идентичны. Несколько иную картину мы видим в минералах. Радий в минералах образуется в результате распада урана и, не попадая в узлы кристаллической решетки, находится в капиллярах и трещинах, пронизывающих минерал. Отсюда следует, что радий может быть выщелочен из капилляров, и тогда эманационная способность минерала будет незначительна. В данном случае мы будем иметь дело с настолько разрушенным минералом, что эманация почти не будет выделяться из минерала, так как радий был выщелочен из всех капилляров. Этот случай приводится лишь в качестве некоторого ограничения способа определения степени сохранности по эманационной способности. Реально такой случай неизвестен, но возможность его существования не исключена. Во всяком случае, на основании изучения эманационной способности, уверенно можно говорить о том, что при большом коэффициенте эманации имеется плохая сохранность образца. Малый же коэффициент эманации указывает на большую вероятность хорошей сохранности образца.

Исследования выщелачиваемости показывают, что и это явление также может явиться некоторым критерием при определении степени сохранности образца. Точно так же, как и в первом случае большой процент выщелачиваемости указывает на плохую сохранность образца.

Определение отношений $\frac{Ra}{U}$ и $\frac{Io}{U}$ позволяет судить о степени равновесности в минерале, и отсюда также можно заключить о сохранности последнего.

Поэтому, целесообразно помимо химического анализа производить также детальное радиоактивное изучение минерала. Изучение минерала не только с химической, но и с радиоактивной стороны, я обозначил термином „радиохимический анализ“. В радиохимический анализ, кроме обычного химического анализа введено определение соотношений Ra/U , Io/U , Th/U , Ac/U , Pa/U , изучение выщелачиваемости минералов и определение коэффициента эманации в воздух и в воду.

Американская комиссия по определению возраста пород считает при определении возраста обязательным определение атомного веса и изотопического состава выделенного свинца. Как ранее уже указывалось, такие определения вряд ли дают нам достаточные основания для вычисления возраста с учетом обыкновенного свинца, но они являются критериями пригодности тех образцов минералов, определение возраста которых мы производим. Совершенно очевидно, что в хорошо сохранившемся минерале отношения $\frac{RaG}{U}$ и $\frac{ThD}{Th}$ дают совершенно идентичный воз-

раст. В случае отличия полученных результатов можно ожидать, что происходили процессы, нарушавшие равновесие в минерале.

Определение атомного веса не всегда приводит к правильным выводам.

Несомненный интерес в этом отношении представляют определения Бакстера и Алтера¹⁶ атомного веса свинца, выделенного из различных по сохранности частей урановой смолки из Катанги. Образец смолки обрабатывался 5% HCl. Часть минерала при этом растворилась. Анализировались растворившаяся часть и остаток. При изменении отношения Pb/U на 20% атомный вес свинца почти не меняется (табл. 33).

Т а б л и ц а 33

Атомный вес свинца, выделенного из различных частей уранинита

	Pb%	U%	Pb/U	Атомный вес
Остаток . . .	6,48	77,2	0,0839	206,04
Раствор . . .	6,74	68,5	0,0983	206,05

Техника определения атомных весов и изотопического состава такова, что требуется достаточное количество выделенного из минерала свинца. В большинстве случаев в слабо радиоактивных минералах количество свинца очень незначительно и, следовательно, выделение его для этих целей не представляется возможным. Особенно это отно-

сится к породам, содержание свинца в которых очень мало. Если считать, что для определения изотопического состава требуется количество свинца порядка 0,1 г, то, следовательно, требуется выделить свинец примерно из 10—100 кг породы, что практически является неосуществимым. В ближайшее время трудно рассчитывать на столь значительные успехи в развитии техники определения изотопического состава, чтобы мы имели возможность быстро и в больших масштабах производить определения изотопического состава свинцов, выделенных из пород.

Микроскопическое изучение с целью обнаружения включений свинцовых минералов не всегда дает правильный ответ о пригодности данного минерала для определения возраста. В этом отношении интересна работа Керра⁶⁶, который обнаружил галенит в уранините, свинец которого являлся RaG с соответствующим атомным весом (206).

Наконец, последним критерием при определении пригодности данного минерала может явиться сходжение результатов определений возраста породы по различным минералам, а также различными методами.

Для бóльшей уверенности в получаемых результатах следует производить все указанные выше испытания. Полученный удовлетворительный ответ во всех случаях дает гарантию в правильности результатов.

Примеры определений геологического возраста свинцовым методом

Свинцовый метод определения возраста может быть применен на любом минерале и породе, так как во всех них содержится

уран и торий, а следовательно, и свинец. Большинство определенных свинцовым методом относится к ураниниту и его производным. Определений по другим минералам значительно меньше, а по породам мы до сего времени не имеем почти никаких результатов. Это объясняется, главным образом, отсутствием до последнего времени достаточно разработанных методов определения малых количеств свинца, урана и тория. Уранинит же и его разновидности содержат очень большое количества урана и свинца, а тория либо большое, либо настолько малое, что присутствие его значительно не влияет на результаты вычислений возраста.

При изложении результатов определений возраста, я счел наиболее целесообразным привести этот материал по минералам, характеризуя каждый из них в отношении пригодности его для определения возраста, и лишь в качестве примера привести результаты определения возраста по различным минералам для одной и той же геологической точки.

Ураниниты и их разновидности. В качестве примера полученных результатов по уранинитам наиболее целесообразно взять брёггериты (Норвегия), для которых имеется 62 определения возраста, произведенные различными авторами, а также определение атомного веса и изотопического состава выделенного свинца. Полученные результаты по определению возраста приведены в таблице 34 (см. стр. 106). В пятой графе таблицы приведены значения $\frac{Pb}{U+kTh}$.

На основании результатов, полученных при анализе брёггеритов, Кирш сделал заключение о том, что образование всех исследованных брёггеритов происходило не одновременно. Разница в отношениях $\frac{Pb}{U+kTh}$ от 0,112 до 0,148 соответствует периоду времени примерно 230 миллионов лет. Кирш считает, что отдельные группы минералов образовались через промежутки времени, равные 35 миллионам лет. Холмс, анализируя представление Кирша, считает, что имеется всего лишь два отчетливых цикла, соответствующих значениям отношений 0,125 и 0,135. При рассмотрении данных анализа различных образцов необходимо учесть различную их сохранность. В большинстве случаев характеристика образцов, данная авторами, производившими исследования этих минералов, показывает, что, преимущественно, были плохо сохранившиеся образцы. В отдельных случаях количество кремнекислоты доходило до 22,3% (для № 27). Некоторые минералы из одной и той же жилы показывают различные значения для свинцового отношения. Даже различные части одного кристалла (№ 27, 30 и 31) также резко отличаются по величине свинцового отношения. Все эти данные указывают на то, что разница в свинцовых отношениях, возможно, объясняется исключительно различной степенью сохранности исследованных образцов. Наиболее вероятными значениями являются отношения 0,125 и 0,135. Число образцов с отношением равным 0,145 и 0,115 очень незначительно

Т а б л и ц а 34

Брёггериты (Мосс, Норвегия)

№№ п/п.	Содержание в %			Pb U+kTh	Аналитик	№№ п/п	Содержание в %			Pb U+kTh	Аналитик
	U	Th	Pb				U	Th	Pb		
1	68,68	4,96	7,80	0,111	Бломstrand ⁶⁷	31	57,80	6,43	6,97	0,116	Рисс
2	76,28	9,02	0,118		Лорепцен ⁶⁸	32	73,10	2,90	8,75	0,118	"
3	66,17	5,27	8,39	0,123	Гиллебранд ⁶⁹	33	64,00	3,13	7,64	0,117	"
4	65,85	7,45	9,34	0,136	"	34	74,78	0,12	9,39	0,125	"
5	56,29	7,41	7,96	0,135	"	35	70,92	5,18	8,90	0,122	"
6	65,32	7,89	8,78	0,129	"	36	68,25	6,19	8,68	0,123	"
7	67,83	5,83	8,76	0,125	"	37	70,18	5,24	9,01	0,125	"
8	67,41	4,10	8,66	0,125	Гофман и Гайдеприм ⁷⁰	38	54,93	4,20	7,01	0,124	"
9	67,09	4,63	8,49	0,123	Гофман и Гайдеприм ⁷⁰	39	66,46	5,99	8,61	0,125	"
10	65,71	5,27	9,47	0,140	Эльсгольц ⁷¹	40	65,90	5,59	8,635	0,127	"
11	65,28	6,86	8,85	0,130	Гледич ⁷²	41	63,82	5,70	8,39	0,127	"
12	61,67	6,30	8,64	0,135	"	42	65,88	7,50	8,71	0,127	"
13	63,36	6,36	8,88	0,135	"	43	65,86	5,81	8,74	0,128	"
14	64,39	5,86	8,93	0,134	"	44	67,31	8,63	9,00	0,127	"
15	66,14	6,40	9,24	0,135	"	45	61,69	6,25	8,28	0,129	"
16	61,16	4,38	8,02	0,128	"	46	69,59	5,41	9,39	0,131	"
17	67,25	5,80	9,28	0,133	Феннер и Пигот ⁷³	47	62,44	9,08	8,50	0,129	"
18	61,21	5,34	8,43	0,135	Кириш ⁷⁴	48	68,32	6,73	9,42	0,133	"
19	68,90	4,13	9,21	0,131	"	49	63,75	5,71	8,86	0,134	"
20	67,02	6,50	9,31	0,134	"	50	62,02	6,41	8,63	0,134	"
21	67,36	5,48	9,21	0,133	"	51	61,05	6,40	8,53	0,134	"
22	66,07	5,22	8,39	0,124	"	52	64,62	8,73	9,07	0,134	"
23	65,31	7,36	9,20	0,136	"	53	65,75	5,70	9,26	0,136	"
24	65,86	7,90	8,91	0,129	"	54	64,03	7,44	9,03	0,135	"
25	62,77	5,70	8,16	0,126	"	55	67,37	5,41	9,55	0,138	"
26	64,85	5,78	8,38	0,125	"	56	59,63	7,83	8,46	0,135	"
27	52,32	5,40	3,27	0,060	"	57	61,63	9,03	8,82	0,136	"
28	67,61	5,37	6,66	0,096	Рисс ⁷⁵	58	62,13	10,20	9,01	0,136	"
29	67,80	8,60	6,20	0,087	"	59	67,22	7,65	9,86	0,141	"
30	67,74	0,33	7,60	0,112	"	60	58,20	8,73	8,93	0,145	"
					"	61	61,76	9,15	9,56	0,147	"
					"	62	48,64	10,30	5,95	0,113	"

и составляет незначительный процент от проанализированных образцов. Основная масса имеет отношение 0,125 и 0,135, что отличается между собой всего лишь на 8%. Такая ошибка в определении не исключена.

Другим примером определения возраста уранинита могут явиться ураниниты Северной Карелии, анализ которых впервые был произведен Ненадкевичем, а впоследствии Хлопиным и Владимировой ⁷⁶. Анализы 14-ти образцов уранинита (см. табл. 35), взятых из разных жил, дали совершенно идентичные результаты при определении возраста. Произведенные раньше анализы различных уранинитов Северной Карелии показывали несколько отличный возраст. Из 4-х анализов Ненадкевича лишь один по-

казал значительно пониженное значение для возраста. Остальные 3 уранинита показывают возраст, отличающийся не более чем на 10%. Значительно ниже возраст получается по данным Карпова, но в виду того, что этот анализ не производился со специальной целью определения возраста, трудно базироваться на этих данных.

Т а б л и ц а 35
Ураниниты Северной Карелии

№№ по порядку	Месторождение	Содержание в %			Возраст без поправки на AcU в млн. лет	Возраст с поправкой на AcU в млн. лет
		U ₃ O ₈	ThO ₂	PbO		
1	Хито-Остров	75,11	0,10	20,24	1832	1600
2	"	73,82	0,14	20,48	1879	1600
3	"	74,38	0,14	20,57	1874	1600
4	"	74,33	0,10	20,60	1877	1600
5	"	73,97	—	20,35	1865	1600
6	Жила Самойловича	72,34	2,27	20,35	1883	1600
7	" "	71,91	1,20	20,06	1878	1600
8	" "	68,24	1,49	18,82	1857	1600
9	Черная Салма	74,06	0,69	19,50	1793	1530
10	" "	73,15	—	18,83	1765	1530
11	" "	73,82	0,92	19,34	1780	1530
12	" "	74,18	1,09	19,95	1824	1530
13	" "	73,40	2,41	20,59	1887	1600
14	" "	74,58	2,34	20,66	1887	1600

Имеется большое количество определений возраста уранинитов, которые показывают полную пригодность их для целей определения возраста.

Торианит. Торианиты изучены из 2-х мест — Цейлон и Мадагаскар. Особенно детально изучен торианит Цейлонский. Значения $\frac{Pb}{U + kTh}$ из 21 анализа торианита приведены в таблице 36.

Свинцовое отношение колеблется между 0,048 и 0,089. Распределение групп следующее:

4 отношения	от 0,048 до 0,051
10 отношений	" 0,051 " 0,067
6 отношений	" 0,073 " 0,076
1 отношение	0,089

Для трех последних в таблице 36 торианитов имеются определения атомных весов, произведенные Гёнигшмитом. На основании определенного атомного веса Кирш вычислил значение λ_{Th} .

Холмс, исходя из значения для λ_{Th} , равного $5,33 \times 10^{-11}$ лет, рассчитал значение отношений $\frac{RaG}{U}$ и $\frac{ThD}{Th}$. Полученное значение для отношений уранового свинца выше, чем для ториевого свинца,

что Холмс объясняет большей выщелачиваемостью свинца. В настоящее время константа λ_{Th} , принятая Холмсом, действительно

Таблица 36
Торианиты Цейлона

№№ по порядку	Содержание в %			Pb U + kTh	Аналитик
	U	Th	Pb		
1	9,87	63,50	2,09	0,062	Блек ⁷⁷
2	12,87	69,32	2,40	0,064	"
3	10,87	67,00	2,66	0,076	"
4	11,36	69,42	2,36	0,065	Джонс ⁷⁸
5	27,76	51,72	2,38	0,051	"
6	24,81	54,64	2,13	0,048	"
7	23,74	55,69	2,69	0,061	"
8	22,91	55,66	2,77	0,065	"
9	21,16	45,00	2,77	0,074	Королевский Институт, Лондон ⁷⁹
10	13,14	67,16	1,86	0,050	Рамзай ⁸⁰
11	11,13	62,37	2,25	0,067	Бюхнер ⁸¹
12	11,22	68,14	3,17	0,089	Гимингам ⁸¹
13	10,98	67,74	2,24	0,063	Росиньоль ⁸¹
14	12,64	67,16	1,86	0,050	Денисон ⁸¹
15	28,21	51,31	3,53	0,076	Кобаяши ⁸²
16	28,19	52,28	3,49	0,074	"
17	12,33	68,56	2,47	0,067	"
18	19,90	57,46	2,66	0,066	Жакоб и Толоско ⁸³
19	11,8	68,9	2,34	0,064	Гёнигшмит ⁸⁷
20	20,2	62,7	3,11	0,073	"
21	26,8	57,0	3,50	0,074	"

является наиболее вероятной, но расхождение в результатах определения возраста по отношениям RaG/U и ThD/Th остается недостаточно выясненным. Следует обратить внимание, что ториа- нит, наиболее хорошо сохранившийся (№ 18), имеет значение для

$$\frac{Pb}{U + kTh}$$

попадающее как раз в рубрику наиболее часто встречающихся. Отличие между возрастами ториа- нитов, про- анализированных Гё- нигшмитом, сравни- тельно не так велико. Два ториа- нита отли- чаются друг от друга по возрасту лишь на 1%, а третий ториа- нит примерно на 12%.

Помимо Цейлонского ториа- нита произведен всего лишь один анализ ториа- нита с Мадагаскара. Ввиду того, что имеется лишь одиноч- ный анализ, заключения о правильности результатов по опреде- лению возраста нельзя сделать. К тому же, из тех же самых пегматитов произведен всего лишь один анализ самирезита, и, поэтому, отсутствует материал для сравнения.

Продукты изменения уранинита и смолки. Опре- деление возраста по продуктам изменения уранинита и смолки произведено по гуммиту месторож- дений: Сев. Каролина, Катанга и Иохимсталь. Во всех случаях на- блюдается значительно повышенное значение возраста по сравнению с полученными результатами по хорошо сохранившимся уранинитам (см. табл. 37).

$$\text{Значение отношения } \frac{Pb}{U + kTh}$$

для уранинитов Каролины составляет 0,050, а согласно Холмсу 0,034. Аналогичные результаты получены для других месторождений.

Таблица 37
Гуммиты (Северная Каролина)

U %	Pb %	$\frac{U}{Pb}$	Автор
62,57	5,17	0,082	Гентц ⁸⁴
62,23	5,12	0,082	Фулон ⁸⁵
61,98	4,35	0,070	"

Следовательно продукты изменения уранинита не могут быть использованы в качестве материала для определения возраста.

Тантало-ниобаты и титано-тантало-ниобаты. Определения возраста произведены по следующим минералам: эвксенит, поликраз, блонстрандин, линдокит, пирохлор, гатчет-толит, самиресит, эльсвортит, виикит, нуолайт, тоддит, самарскит, кальцио-самарскит, аннеродит, иттротанталит, хьельмит, фергусонит, хлопинит.

Полученные результаты показывают, что в ряде случаев имела место выщелачиваемость свинца. Минералы этой группы скорее дают пониженные значения для возраста. Хорошо сохранившиеся образцы позволяют определять по ним возраст. В качестве примера могут явиться хлопинит⁸⁶ (Хилок) и эвксенит⁸⁷ (Канада). В первом случае, возрасты по хлопиниту и монациту, а во втором — по эвксениту и ураниниту получились идентичными.

Фосфаты. Среди фосфатов представляют интерес монацит и ксенотим. Количество определений возраста по этим минералам очень незначительно. Сравнительно хорошие результаты получены мною совместно с Сегель, Смагиной-Старик и Меликовой⁷⁶ для монацита Сев. Карелии и Хилка. По монацитам можно ожидать скорее преувеличенные значения для возраста, чем преуменьшенные.

Силикаты. Определения возраста произведены по следующим минералам: торит, оранжит, ураноторит, макинтошит, торогуммит, гидроторит, фрайлит, циркон, циртолит, гадолинит, иттриалит, гомилит, тритомит, ортит.

Все указанные минералы большей частью показывают пониженное значение возраста. Вместе с тем имеются определения возраста по этим минералам, находящиеся в согласии с другими данными.

Для сравнения приведем результаты определений возраста по ториту, ураниниту и торрианиту (см. табл. 38).

Т а б л и ц а 38

Ториты, торрианиты и ураниниты Цейлона

№№ по порядку	М и н е р а л	Содержание в %			Pb U+Th	А н а л и т и к
		U	Th	Pb		
1	Торит	0,72	54,45	0,36	0,018	Содди и Гиман ⁸⁸
2	"	3,41	59,11	0,81	0,032	Ин-тут Королевско-го общ-ва ⁸⁹
3	"	4,56	61,64	1,30	0,049	Ин-тут Королевско-го общ-ва ⁹⁰
4	"	1,87	65,31	1,71	0,067	Ин-тут Королевско-го Общ-ва ⁹⁰
5	Уранинит	71,22	7,88	4,80	0,065	Блек ⁹¹
6	Торрианит	11,80	68,9	2,34	0,064	Гёнигшмит ⁵⁷

Отношения для торита 4, уранинита и торрианита хорошо совпадают, но ториты 1, 2 и 3 показывают значительно более

низкие значения. Аналогичная картина наблюдается с циртолитами. Возраст по циртолиту⁹² (Бедфорд) составляет 373×10^6 лет, что находится в согласии с геологическими данными. Наряду с этим, автор получил очень низкие значения возраста пегматитов Сев. Карелии по циртолигу. Ортит (Виргиния), по данным Марбла⁹³, пригоден для определения возраста.

Вторичные урановые минералы. Вторичные урановые минералы совершенно непригодны для определения возраста.

Имеются данные возраста по отношению $\frac{Pb}{U}$ в карнотите⁹⁴, но они не могут даже ориентировочно характеризовать истинное значение. В карнотите Катанги имелось лишь 68% радия, соответствующего радиоактивному равновесию.

Породы. Вопрос о возможности определения возраста непосредственно по породам в настоящее время окончательно не решен, но полученные Гевеши данные содержания U, Th и Pb в породах показывают, что не имеется оснований ожидать положительного результата. В 1931 г. я предложил определять возраст по тяжелой фракции, выделенной из породы. Совершенно очевидно, что минералогический состав тяжелой фракции зависит от исследуемой породы, и не во всех случаях в этой фракции окажутся подходящие для определения возраста минералы. Минералами, довольно часто встречающимися в породах, являются ортит, циркон и сфен, которые вполне пригодны для определения возраста. Мелкая кристаллизация этих минералов имеет преимущества, так как меньше шансов на то, что посторонний свинец мог механически увлечься минералом при его образовании.

В этом направлении имеется лишь работа Тэйлора⁹⁵. Тяжелая фракция была выделена бромформом путем центрофугирования раствора. Магнитные минералы были отделены магнитом, а турмалин — электростатическим методом. Для получения 10 г концентрата потребовалось взять 250—400 г гранита. Содержание циркона в концентрате было около 1—2%.

Концентрат разлагался $H_2F_2 + HNO_3$, и азотнокислый раствор подвергался электролизу в течение 20—25 часов при силе тока 2 ампера. Затем PbO_2 растворялся горячим раствором HNO_3 и алкоголя, выпаривался досуха, вновь растворялся и переосаждался. Свинец определялся колориметрически в виде сульфида. В том же растворе производилось спектрографическое определение свинца. Кроме того, свинец определялся спектрографически непосредственно из раствора, полученного путем разложения концентрата $H_2F_2 + HNO_3$. Все три метода дали совершенно сходные результаты. Реактивы предварительно были очищены и проверены спектрографически.

Определение урана производилось косвенным методом по радио. Спектрографическое определение тория дало отрицательный результат.

Отношение $\frac{Pb}{U}$ для гранитов (Harney Peak) совпадают с данными Девиса по ураниниту (табл. 40 на 112 стр.). Граниты Gate

Результаты определений возраста минералов по отношению AcD/RaG

Минерал	Вероятный геологический возраст	Изотопический состав			Средняя величина массы	Величина массы в переводе на химическую шкалу	Химическое определение ат. веса	AcD/RaG	Возраст минерала по $\frac{AcD}{RaG}$				Возраст по Pb/U
		Pb ₂₀₈	Pb ₂₀₇	Pb ₂₀₆					$\lambda_{UI} = 1,5 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$		$\lambda_{UI} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$		
									$\frac{\lambda_{AcU}}{\lambda_{UI}} = 10$	$\frac{\lambda_{AcU}}{\lambda_{UI}} = 11$	$\frac{\lambda_{AcU}}{\lambda_{UI}} = 10$	$\frac{\lambda_{AcU}}{\lambda_{UI}} = 11$	
Карнотит (Колорадо)	Поздний меловой	32,2	15,6	52,2	206,785	206,75	206,57 207	4,75	246	220	222	207	60
Уранинит (Уильберфорс)	Средний докембрий	6,2 5,8	7,2 8,3	86,6 85,9	206,196 206,199	206,17 206,17	206,195 206,195	8,30 9,67	952 1132	860 1016	900 1054	808 962	1050
Смолка (Медвежье Озеро)	Докембрий (?)	4,7	9,1	86,2	206,182	206,15		8,48	977	882	923	828	
Смолка (Медвежье Озеро)	Докембрий	2,8 2,3	8,4 7,9	88,8 89,8	206,139 206,125	206,11 206,09	206,054 206,058	8,24 7,72	944 870	852 784	892 820	800 754	1323
Смолка (Катанга)	Верхний докембрий	0,3 0,02	6,3 6,7	93,4 93,3	206,069 206,067	206,04 206,04	206,027 206,030	6,67 7,18	694 785	622 705	650 736	586 662	600

Примечание. Светлым шрифтом приведены данные Розе и Странадзена по сверхтонкой структуре, а жирным—данные Астона, полученные масс-спектрографическим методом.

Lodge несколько древнее, чем граниты Harney Peak, что находится в согласии с приведенными данными. Результаты, полученные для гранита Little Elk, не совсем точны, так как образцы были сильно изменены. В данном анализе несколько необычным представляется полное отсутствие тория, но при наличии его величина возраста несколько понизилась бы. Определение возраста по тяжелой фракции в ряде случаев, вероятно, удастся производить, хотя произведенные мною анализы не привели к положительным результатам. Свинцовый метод, независимо

Т а б л и ц а 40
Возраст гранитов (Блек Гилл)

	Содержание в %		Pb U
	Pb	U	
Гранит (Harney Peak)	0,00042	0,0019	0,22
Гранит (Game Lodge)	0,00037 0,00036	0,0014 0,0013	0,26 0,28
Гранит (Little Elk)	0,00055 0,00041	0,0037 0,0054	0,15 0,08
Уранинит *	15,24	66,90	0,226

от возраста, дал цифры свыше 3×10^9 лет. Анализ гранита (Сев. Кавказ) и выделенной из него тяжелой фракции показывает почти одни и те же значения для возраста. Использование тяжелой фракции в целях определения возраста даст возможность производить более систематическое изучение возраста пород.

Результаты определения возраста по отношению AcD/RaG . В настоящее время имеется очень небольшое число определений возраста по отношению AcD/RaG , что объясняется сложностью изотопического анализа. В последней работе Розе и Странатзена⁸ суммируются все имеющиеся по данному вопросу результаты (см. табл. 39 на 111 стр.).

Результаты определения возраста колеблются, примерно, на 20% в зависимости от принятых значений для λ_U и λ_{AcU} . Метод определения возраста на основании отношения AcD/RaG является безупречным. Все ранее перечисленные недостатки свинцового метода не касаются этого метода. Даже плохая сохранность минерала не влияет в данном случае на результаты, так как выщелачиваемость урана и актиноурана, как изотопов, происходит в равной мере. Лишь присутствие обыкновенного свинца усложняет и делает менее точными определения. Развитие метода зависит, главным образом, от усовершенствования методики определения изотопического состава.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III

1. F. Aston, Nature, **120**, 224 (1927).
2. Ch. Piggot, Journ. of Washin. Akademy, **18**, № 10, 269 (1928).
3. F. Aston, Nature, **123**, 313 (1929).
4. E. Rutherford, Nature, **123**, 313 (1929).

* Анализ уранинита произведен Девисом. Уранинит содержит также 1,89%Th.

5. F. Aston, Proc. Roy. Soc., **140**, № 842, 535 (1933).
6. F. Aston, Nature, **137**, 613 (1936).
7. J. Dempster, Phys. Rev., **49**, 416 A (1936).
- 7a. K. Bainbridge and E. Jordan, Phys. Rev., **49**, 416 A (1936).
8. J. Rose and R. Stranathan, Phys. Rev., **50**, 792 (1936).
9. G. Baxter and Alter, Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 2785 (1933).
10. O. Hönigschmidt und Birkenbach, Ber. Deut. Chem. Ges., **56**, 1837 (1923).
11. O. Hönigschmidt, Sachtleben und Baudrexler, Z. anorg. allgem. Chem., **214**, 104 (1933).
12. F. Hecht und E. Kroupa, Zeit. anorg. allgem. Chemie, **226**, 248 (1936).
13. G. Baxter, J. Faull и. F. Tuemmler, Journ. Amer. Chem. Soc., **59**, 702 (1937).
14. K. Fajans, Sitz. Ber. Heidelb. Akad. Wiss., **3**, 2 (1918).
15. G. Baxter and Bliss, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 4848 (1930).
16. G. Baxter and Ch. Alter, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 467 (1935).
17. J. Marble, Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 854 (1934).
18. O. Hönigschmidt und St. Horowitz, Monatsch. für Chemie, **36**, 355 (1915).
19. G. Hevesy, Fortschr. d. Miner., Kristallogr. und Petrogr., **16**, 147 (1932).
20. И. Е. Старик, Известия Ак. Наук, стр. 225 (1937); Доклад на XVII Междунар. Геолог. Конгрессе (1937).
21. A. Holmes, Nature, **128**, 1038 (1931).
22. G. P. Baxter and F. L. Grover, Journ. Am. Chem. Soc., **37**, 1027 (1915).
23. T. W. Richards and C. Wadsworth, Journ. Am. Chem. Soc., **38**, 2613 (1916).
24. G. P. Baxter and Th. Thorvaldsen, Journ. Am. Chem. Soc., **37**, 1020 (1915).
25. T. W. Richards and J. Sameshima, Journ. Am. Chem. Soc., **42**, 928 (1920).
26. T. W. Richards and P. Putzeshy, Journ. Am. Chem. Soc., **45**, 2954 (1923).
27. O. Hönigschmidt und M. Steinheil, Ber., **56**, 1831 (1923).
28. A. Piutti und D. Migliacci, Atti accad. Lincei, **32**, 468 (1923); Gazz. chim. ital. (54), 605 (1924).
29. E. Gleditsch, M. Dorenfeldt and O. Berg, Journ. Chim. Phys., **22**, 253 (1925).
30. T. W. Richards and L. Hall, Journ. Am. Chem. Soc., **48**, 704 (1926).
31. T. W. Richards, H. King and L. Hall, Journ. Am. Chem. Soc., **48**, 1530 (1926).
32. J. P. Marble, Journ. Am. Chem. Soc., **59**, 653 (1937).
33. H. N. Russell, Proc. Roy. Soc., A **99**, 84 (1921).
34. A. Holmes, Nature, **117**, 482 (1926).
35. F. W. Clarke and G. Steiger, Journ. Wash. Acad. Sci., **4**, 58 (1914).
36. A. Holmes, The Age of the Earth „Bulletin National Research Council, № 80 (1931) Washington.
37. I. und W. Noddak, Naturwiss., **35**, 757 (1930).
38. O. Hahn und L. Meitner, Naturwiss., **12**, 237 (1933).
39. V. Goldschmidt und L. Thomassen, Vidensk. Skrift I. Math.-nat. Kl., № 2, (1923).
40. V. Goldschmidt und C. Peters, Göttingener Nachr., S. 271 (1931).
41. W. Hillebrand, Zeitschr. anorg. Chemie, **3**, 243 (1893).
42. H. Ellsworth, Am. Mineral., **11**, 329 (1926); **12**, 212 (1927); **13**, 442 (1928); **13**, 484 (1928).
43. K. C. Bailey, Phil. Mag. (7) **4**, 404 (1927).—A. Holmes, Phil. Mag. (7) **4**, 1242 (1927).
44. К. А. Ненадкевич, Доклады АН СССР, **20**, 767 (1926).
45. W. F. Hillebrand, Am. Journ. Sci. **40**, 384 (1890).
46. H. V. Ellsworth, Am. Journ. Sci. **9**, 127 (1925).
47. H. V. Ellsworth, Am. Mineral., **15**, 455 (1930).
48. W. Riss, Wien. Ber. IIa, **133**, 91 (1924); Mitt. Radium. Inst. № 162 (1924).
49. A. Holmes, Journ. Geol. Soc., **74**, 31 (1919).—G. Tipper, Rec. Geol. Survey India, **50**, 255 (1919).
50. F. Hecht, Am. Journ. Sci. **27**, 321 (1934).
51. F. H. Brunner, Am. Mineral., **21**, 265 (1936).
52. C. W. Davis, Am. Journ. Sci., **11**, 201 (1926).
53. C. N. Fenner, Am. Journ. Sci., **16**, 369 (1928).
54. И. Е. Старик и О. С. Меликова, Труды Гос. Рад. Инст. т. IV, стр. 384.

55. A. Holmes, *Phil. Mag.* (7) **1**, 1055 (1926).
56. E. Gleditsch, M. Dorenfeldt and O. Berg, *J. Chim. phys.*, **22**, 253 (1925).
57. O. Hönigschmidt, *Zeit. Elektr. chem.*, **25**, 91 (1919).
58. A. Kovarik, *Am. Journ. Sci.* (5) **27**, 193 (1934).
59. G. Hevesy and R. Hobbie, *Nature*, **128**, 1038 (1931); *Zeit. f. analyt. Chemie*, **88**, 1 (1932).
60. И. Е. Старик, Проблемы советской геологии, № 7, стр. 70 (1933).—
И. Е. Старик и Н. М. Сегель, Труды Рад. Инст., т. 3, стр. 200 [1937].
61. И. Е. Старик, А. С. Смагина и В. В. Верещагин, Материалы
Центр. науч.-иссл. геол.-разв. института по геохимии, сборник 2 (1937).
62. Гейровский, Полярографический анализ, Химгеорет (1937).
63. A. Grosse, *Phys. Rev.*, **42**, 565 (1932).
64. H. Ellsworth, *Geol. Surv. of Canada; Econom. Geology Series*, №11, 272 (1932).
65. L. Cotton, *Amer. Journ. Sci.* (5), **12**, 41 (1926).
66. P. Kerr, *Am. Miner.* **20**, № 6, 443 (1936).
67. G. Kirsch, *Tschemaks, Mineral. Petr. Mitt.*, **38**, 222—228 (1925).
68. S. Lorenzen, *Mag. f. Naturw.*, **28**, 249 (1884).
69. W. F. Hillebrand, *Am. Journ. Sci.* (3) **40**, 384—394 (1890); *U. S. Geol. Survey, Bull.* **78**, 43 (1891).
70. K. A. Hofmann und U. W. Heidepriem, *Ber.*, **34**, 914 (1901).
71. W. Elsholz, *Inaug. Diss. Berlin*, 1916. См. также *Handbuch der Mineralchemie*, **4**, 919 (1928).
72. Ellen Gleditsch, *Norske Videns. Akad. Oslo, I. Mat.-Nath. Kl.* № 3, 30—31 (19 5).—Ellen Gleditsch, *Ark. Mat. og Naturv. Kristiania*, **36** (1), 1—84 (1919).
73. C. N. Fenner and C. S. Piggot, *Nature*, **123**, 793—794 (1929).
74. G. Kirsch, *Wien. Ber.*, **131**, Abt. IIa, 551—568 (1922); *Mitt. Radium Inst.*, № 150 (1922).—G. Kirsch, In Doelter and Leitmeier's *Handbuch der Mineralchemie*, **4** (12), 909—935 (1928).
75. W. Riss, *Wien. Ber.*, IIa, **133**, 91—100 (1924); *Mitt. Radium Inst.*, № 162 (1924), 95—96.—G. Kirsch, In Doelter and Leitmeier's *Handbuch der Mineralchemie*, **4** (12), 909—935 (1928).
76. В. Г. Хлопин, Доклад на XVII Международн. Геолог. Конгрессе (1937).
77. W. R. Dunstan and G. S. Blake, *Proc. Roy. Soc., A* **76**, 253—265 (1905).
78. W. R. Dunstan and B. M. Jones, *Proc. Roy. Soc., A* **77**, 546—549 (1906).
79. *Colonial Reports Miscellaneous*, № 74 Ceylon Col. 5390, 14 (1910).
80. W. Ramsay, *Nature*, **69**, 533, 559 (1904).
81. E. H. Buchner, *Proc. Roy. Soc., A*, **78**, 385—391 (1907).
82. Kobayashi, Matsusuke, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Sendai, Japan I*, (3), 201—206 (1912); *Neues Jahrb. Mineral. Geol.*, II, 12 (1913).
83. W. Jakob and St. Tolloczko, *Bull. Internat. Akad. Sci., Cracovie (A)*, vol. 558 (1911).
84. F. A. Genth, *Am. Chem. Journ.*, **1**, 89 (1879).
85. H. Foullon, *Jahrb. G. Reichs.*, **33**, 1 (1883).
86. И. Е. Старик и Н. М. Сегель, Труды Рад. Инст. т. 3, стр. 211 (1937).
87. H. V. Ellsworth, *Am. Mineral.*, **13**, 484—487 (1928).
88. F. Soddy and H. Нуман, *Journ. Chem. Soc., Trans.* **105**, 1402—1408 (1914).
89. *Colonial Reports Miscellaneous*, № 87, Ceylon Col. 7175 (1914).
90. *Colonial Reports. Miscellaneous*, № 74, Ceylon Col. 5390, 14 (1910).
91. *Colonial Reports. Miscellaneous*, № 37, Ceylon Col. 3190, 38 (1906).
92. O. Muench, *Am. Chem. Soc.*, **58**, № 12, 2433 (1936).
93. J. Marble, *Am. Journ. Sci.*, **30**, 349 (1935).
94. W. F. Hillebrand, *Am. Journ. Sci.* (5) **8**, 201—216 (1924).
95. G. Taylor, *Am. Journ. Sci.*, **29**, № 171 (1935).

Глава IV ГЕЛИЕВЫЙ МЕТОД

Основы гелиевого метода изложены в главе II. Здесь мы рассмотрим источники возможных ошибок при определении возраста гелиевым методом и полученные этим методом результаты. Наиболее существенными условиями для получения правильного ре-

зультата при определении гелиевым методом возраста пород являются следующие:

1) Весь гелий в минерале или породе радиоактивного происхождения.

2) В течение геологического времени гелий не улетучивался из минерала или породы.

3) Содержание гелия в исследуемом образце известно с достаточной точностью.

4) Известно с достаточной точностью содержание U и Th в образце и их константы распада.

5) В течение всего времени существования минерала или породы не происходило нарушения радиоактивного равновесия.

Последние два условия были разобраны в главе II, и поэтому мы остановимся лишь на первых трех.

Гелий в природе. Источником образования гелия в природе является распад атомов радиоактивных элементов. По расчетам Ван Орстранд¹ известное нам количество гелия на нашей планете могло образоваться в течение 1×10^9 лет, благодаря распаду урана и тория, находящихся в земной коре. Одновременно и независимо к такому же выводу пришел В. Г. Хлопин². Дальнейшего распада гелия не происходит, его атомы являются очень устойчивыми. До сего времени не удалось обнаружить даже косвенных доказательств распада атомов гелия.

В образовании гелия участвуют 8 α -излучателей ряда урана, 6 α -излучателей ряда тория, 7 α -излучателей ряда актиния и самарий. Роль самария в образовании гелия незначительна, так как продолжительность его жизни очень велика. Кроме того, мы ранее уже указывали (см. главу II), что имеются предположения о существовании неизвестного нам α -излучателя, с небольшой дальностью пробега, и, следовательно, продолжительность жизни его должна быть очень велика. Поэтому существованием неизвестного радиоэлемента трудно объяснить наблюдающийся избыток гелия в некоторых минералах (берилл, сильвин). Объяснения этому факту, основанные на происходящих внутриатомных реакциях под действием космических или γ -лучей, также недостаточно убедительны. Вопрос об избытке гелия в некоторых минералах до сего времени остается невыясненным, но при определении возраста это обстоятельство вряд ли имеет существенное значение. Наблюдаемые аномалии в содержании гелия относятся пока лишь к двум малоактивным минералам. В минералах, содержащих значительные количества тория или урана, где бы скорее могли протекать вторичные ядерные реакции, до сего времени наблюдается преуменьшенное содержание гелия. Можно предположить, что лишь богатые торием или ураном минералы легко отдают гелий, и потому мы не можем заметить в них избыточный гелий, но это мало вероятно, так как, по опытам Релея, бериллы очень легко отдают гелий и все же имеют большой избыток гелия по отношению к содержащимся в них урану и торью.

В обычной практике определения возраста пород гелиевым методом неизвестные нам процессы образования гелия не должны

сказываться, и можно считать, что весь гелий получился благодаря радиоактивному распаду.

Адсорбцию гелия минералом или породой в момент их образования надо считать маловероятной. Условия высокой температуры вряд ли могут позволить гелию окклюдироваться. Адсорбционная же способность гелия, по имеющимся экспериментальным данным Урри³ и на основании теоретических предпосылок, очень незначительна.

Образующиеся при радиоактивном распаде α -частицы обладают очень малой проникающей способностью, и поэтому α -частицы выделяются в атмосферу или в жидкую фазу лишь с поверхности. Отношение же поверхности к объему для минералов и пород очень мало, и, следовательно, главная масса гелия должна была бы сохраняться в твердом веществе, где она образуется при распаде урана и тория. Но имеются другие факторы, способствующие выделению гелия из минералов и пород.

Имеющиеся аналитические данные по содержанию гелия в водах и газах показывают, что концентрация его в некоторых случаях достигает значительной величины и, следовательно, улетучиваемость гелия из минералов и пород протекает в природе в заметных количествах. Оценить миграционную способность гелия на основании имеющихся анализов нельзя, но для этого можно воспользоваться данными по определению возраста гелиевым методом, а также результатами экспериментального изучения улетучиваемости гелия из пород и минералов.

Экспериментальное изучение улетучиваемости гелия из породы и минералов. Первые же работы по определению возраста гелиевым методом показали, что, повидимому, большинство минералов легко отдает гелий. Почти одновременно Мосс⁴ подошел к изучению этого вопроса экспериментальным путем. Он изучал способность гелия выделяться при измельчении урановой смолки. Впоследствии экспериментальные работы в этом направлении были продолжены. Результаты, полученные рядом авторов⁵, находятся между собою в согласии и показывают, что: 1) количество выделяющегося гелия при измельчении различно для разных минералов, в отдельных случаях оно может достигать 30% (Грей); при измельчении пород по данным Панета и Урри происходит очень незначительная потеря гелия; 2) некоторая часть гелия при сколь угодно тонком измельчении удерживается минералом.

Значительное влияние на улетучиваемость гелия оказывает температура. Экспериментальные работы, впервые проведенные Рамзаем и Траверсом⁶, показали, что клеверит и другие минералы при нагревании до красного каления теряют примерно половину содержащегося в них гелия. Последующие работы⁷ подтвердили данные Траврса о выделении гелия из минералов при нагревании. Детально изучен этот вопрос Хлопиным, Герлингом и Иоффе. Полученные данные по улетучиваемости гелия из различных минералов приведены в таблице 41, из которой мы видим, что улетучиваемость гелия из минералов с повышением температуры сильно возрастает.

Выделение гелия из минералов при различных температурах

Название минерала	Температура в °С	Среда	% выдел. гелия	Автор	Год	Примечание	
Торианит	750°	Вакуум	62,3	Вуд	1910	} Данные приводятся для 4-х часового выделения гелия	
"	1000°	"	100,0	"	1910		
Клевейт	700°	"	40,0	Сивертс и Биргнер	1911		
"	1000°	"	94,0	Те же	1911		
Уранинит	700°	"	60,0	Хлопин, Герлинг и Иоффе	1936		
"	1000°	"	100,0	Те же	1936		
"	700°	Водород	87,3	Те же	1936		
"	700°	Метан	93,6	Те же	1936		
"	600°	Тяжелые углеводороды	91,0	Те же	1936		
"	500°	Кислород	100,0	Те же	1936		
Хлопинит	985°	Вакуум	12,6	Те же	1936		} Выделение гелия за 2 часа
"	985°	Водород	78,6	Те же	1936		
"	900°	СО	23,4	Те же	1936		
Монацит	720°	Вакуум	68,6	Вуд	1910		} Другой образец
"	900°	"	88,5	"	1910		
"	1000°	"	98,3	"	1910		
"	700°	"	72,8	Хлопин, Герлинг и Иоффе	1936		
"	900°	"	84,5	Те же	1936		} Данные приводятся для 4-х часового выделения гелия
"	700°	Водород	69,0	Те же	1636		
"	900°	"	80,0	Те же	1936		
"	900°	СО	83,3	Те же	1936		
Ортит	700°	Вакуум	80,9	Те же	1936		
"	600°	Водород	59,7	Те же	1936		

Влияние температуры на выделение гелия по данным Хлопина, Герлинга и Иоффе для различных минералов неодинаково (см. табл. 41). Выделение гелия в вакуум из хлопинита при температуре почти 1000° составляет лишь 12,6%, в то время как другие минералы в этих условиях выделяют гелий полностью.

При одном и том же изменении температуры из монацита гелия выделяется в 13 раз больше, чем из ортита (см. табл. 42).

Панет⁵ изучал зависимость выделения гелия из пород от температуры. В качестве одного из образцов он нагревал амфиболит при 400° в течение 12,5 часов и измерял выделявшийся гелий через каждые 2,5 часа. Спустя 12,5 часов выделение гелия не прекратилось (см. табл. 43).

На основании этих данных Панет считает, что при сравнительно низкой температуре, в течение длительного срока времени

может выделиться значительная часть гелия. Этот вывод может касаться лишь некоторых образцов пород и минералов, выделение

Т а б л и ц а 42

Выделение гелия из монацита и ортита в вакууме при различных температурах

Температура в °С	Монацит		Ортит	
	2 часа	4 часа	2 часа	4 часа
300	—	—	14,1	17,6
400	2,7	3,35	44,9	55,4
500	19,0	25,8	76,4	87,6
600	47,5	58,7	62,0	66,7
700	64,4	72,8	74,7	80,9
800	68,0	77,5	—	—
900	80,0	84,5	—	—

Т а б л и ц а 43

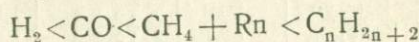
Зависимость выделения гелия из пород от времени нагрева

Выделившийся He × 10 ⁶ мл	Весь выделившийся He от начала опыта	
	× 10 ⁶ мл	%
11,3	11,3	31
3,7	15,0	41
1,9	16,9	46
1,8	18,7	51
1,3	20,0	54

гелия из которых происходит при низкой температуре. Выделение гелия из монацита по исследованиям В. Г. Хлопина, Э. К. Герлинга и Э. М. Иоффе¹ происходит при сравнительно низкой температуре (500°) на 25,8%, и точно также со временем не наблюдается его полного прекращения. Несмотря на это, монацит показал сравнительно хорошие результаты при определении по нему возраста пегматитов.

Особый интерес представляют результаты, полученные Хлопиным, Герлингом и Иоффе по влиянию газовой фазы на выделение гелия. Детальное изучение влияния газовой фазы показало, что последняя может играть существенную роль.

Исследованные теми же авторами газы, по способности вымывания гелия из минералов, располагаются в следующий ряд:



Изучение влияния водорода на выделение гелия из уранинита показало, что водород сам проникает вглубь минерала и частично адсорбируется им. Наблюдается зависимость выделения гелия от парциального давления водорода (см. табл. 44).

Т а б л и ц а 44

Выделение гелия из уранинита через 2 часа при 500° в зависимости от парциального давления водорода

Давление H ₂ в мм . . .	0	5	10	25	100	150	250	500
% выделившегося He . .	10,3	10,8	12,6	22,3	36,5	39,5	49,2	59,7

Разница в поведении гелия особенно наблюдается для пород. Данные Панета⁵ и Урри³ показывают, что улетучиваемость гелия

из метеоритов при 1000° не превышает 6% . Мелкозернистые базальты, по данным Урри, также очень мало теряют гелия. С другой стороны исследования Панета⁵ показывают, что потеря гелия некоторыми породами очень большая.

Ввиду сравнительно небольшого количества исследований трудно утверждать в настоящее время, что мелкокристаллические породы хорошо удерживают гелий. Это наблюдение вряд ли является общим случаем.

В основе процесса улетучиваемости гелия несомненно лежит способность его к диффузии. Панет и Петерс⁸ показали, что гелий является единственным газом, способным диффундировать при обыкновенной температуре через стекло. По опытам Вильямса и Фергусона¹⁹ при 500° диффузия гелия больше, чем водорода в тридцать раз. По дан-

ными Урри³, диффузия через железо и медь значительна. Все же в настоящее время мы не имеем достаточно ясного представления о механизме этого явления. Прежде всего, как указывает В. Г. Хлопин⁷, отсутствует общепринятый взгляд на форму состояния гелия в минералах. Существует ряд представлений: 1) гелий находится в форме

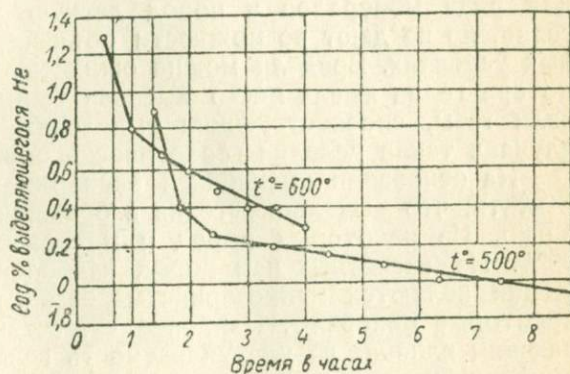


Рис. 8.

нестойких эндотермических соединений, 2) гелий находится в окклюдированном состоянии, 3) гелий в минералах растворен в аморфных продуктах распада минерала, 4) „эманация радия, а по всей вероятности и гелий адсорбируются внутренними поверхностями кристалла“. Последняя точка зрения поддерживается в настоящее время В. Г. Хлопиным, как наиболее вероятная. Произведенные В. Г. Хлопиным, Э. К. Герлингом и О. М. Иоффе опыты по изучению выделения гелия из минералов показывают, что процесс этот складывается по крайней мере из двух налагающихся друг на друга процессов, из которых каждый протекает с различной скоростью. На рисунке 8 мы видим, что вместо прямых линий, которыми должен характеризоваться процесс чистой диффузии, имеются ломаные линии, каждая из которых имеет два плавно соединенных прямых отрезка. Первый отрезок, более крутой, соответствует выделению гелия, находящегося в свободном или частично адсорбированном состоянии. Второй участок кривой отвечает процессу выделения гелия, более прочно удерживаемого минералом. Второй процесс должен заметно сказываться при сравнительно высоких температурах, когда „вследствие возрастающей энергии теплового движения атомов и ионов, образующих решетку, последняя начинает расшатываться и не-

сколько разрыхляться". По данным тех же авторов газовая фаза не влияет на величину отдачи гелия ториевыми минералами, в то время как для урановых минералов она резко сказывается. Как указывают авторы, „довольно определенно установленное нами резко индивидуальное действие различных газов и притом выявляющаяся, как будто, зависимость этого действия от размеров частицы газа показывают, что дело в данном случае значительно сложнее, и указывает, повидимому, на двоякое воздействие газовой фазы, сводящееся а) к увеличению внутренней поверхности минерала за счет химической реакции, с одной стороны, и б) к дезадсорбирующему действию, все возрастающему по мере уменьшения размеров частицы испытываемого газа — с другой“.

Таковы результаты изучения условий потерь гелия. Все проведенные эксперименты, несомненно, позволяют констатировать для ряда минералов и пород легкую улетучиваемость из них гелия, но не дают возможности объяснить это явление в природных условиях. Вряд ли можно ожидать, что во всех случаях при потере гелия имела место высокая температура или присутствовали газы, способствующие выделению гелия. В отдельных же случаях такие условия геологически оправдываются.

На основании имеющихся экспериментальных данных можно считать, что выделение гелия в большинстве случаев протекает легко. Из некоторых пород и минералов гелий выделяется на 99%. Из известных нам пород наиболее стойкими в этом отношении являются мелкозернистые базальты, метеориты, а также некоторые минералы. Наиболее существенным фактором, оказывающим влияние на улетучиваемость гелия, является разрушение внутренней поверхности кристалла.

Проведенные экспериментальные работы дают некоторый критерий при установлении пригодности образцов минералов и пород для определения их возраста гелиевым методом. Легкая улетучиваемость гелия при нагревании дает указание на вероятно происшедшую потерю гелия. Если же минерал плохо выделяет гелий, то на этом основании все же нельзя заключить, что определенный гелиевым методом возраст является правильным, так как можно представить две причины слабого выделения гелия: 1) минерал или порода способны хорошо удерживать гелий, 2) минерал или порода плохо выделяют гелий, так как большая часть последнего улетучилась и осталась небольшая его часть, расположенная в кристаллической решетке минерала. На основании полученных результатов определений возраста различных минералов из одного и того же места — можно оценить правильность того или иного предположения. В качестве примера приведем уранинит и монацит, выделение гелия из которых изучено Хлопиным, Герлингом и Иоффе в вакууме в разное время и при различных температурах (см. табл. 45).

При всех температурах за исключением 900° наблюдается большее выделение гелия из монацита, чем из уранинита. Вместе с тем, определения их возраста гелиевым методом показывают, что монацит потерял лишь около половины гелия, а из уранинита

гелий улетучился почти полностью. Этот пример может явиться достаточно яркой иллюстрацией вышесказанного. В данном случае мы должны положиться на результаты определений возраста по

Т а б л и ц а 45
Выделение гелия из уранинита и монацита
при различных температурах

Темпе- ратура в °С	Уранинит				Монацит			
	В р е м я в ч а с а х							
	1	2	3	4	1	2	3	4
400	1,8	2,5	—	—	1,3	2,7	3,2	3,35
500	7,8	10,3	12,4	14,1	12,3	19,0	23,8	25,8
600	26,0	34,5	40,0	44,6	35,9	47,5	54,2	58,7
700	48,0	55,5	59,4	—	53,7	64,4	68,7	72,8
800	56,5	63,0	67,0	—	61,7	68,0	72,1	77,5
900	84,5	94,6	95,8	96,2	—	80,0	—	84,5

монациту и считать их несколько пониженными, так как монацит сравнительно легко выделяет гелий.

Таким образом, мы можем считать, что первое условие, по всей вероятности, выполнено, а второе условие зависит от качества исследуемого образца. Обратимся теперь к третьему условию — достаточной точности методов определения гелия.

Методы определения гелия

Существует ряд приборов различной конструкции, пригодных для определения значительных количеств гелия. Определение же возраста пород возможно лишь при наличии методов, позволяющих измерять с достаточной точностью абсолютные количества порядка 10^{-6} — 10^{-7} мл He. Эта задача была разрешена лишь в 1928 г. Панетом и Петерсом⁸. Впоследствии прибор был усовершенствован Панетом и Урри⁹. Прибор для определения малых количеств гелия, сконструированный Герлингом¹⁰, в Государственном Радиовом Институте (описание которого приводится ниже), отличается от установки Панета лишь в некоторых деталях (рис. 9) и состоит из следующих частей:

А — манометр Мак-Леода. Объем верхнего баллона манометра равен 378 мл.

а — капиллярная трубка манометра, емкостью 20 мм³, с диаметром около 0,3 мм. На капиллярной трубке манометра нанесены деления, причем объем между двумя соседними делениями равен 0,08 мм³. Манометр Мак-Леода заполняется тщательно очищенной, сухой ртутью.

В — трубка из тугоплавкого стекла, наполненная металлическим кальцием. Трубка помещается в электрическую печь.

С — сосуд с активированным древесным углем.

D — сосуд с губчатым палладием, предназначенный для каталитического сжигания следов водорода. 1—6 — ртутные затворы, которые заменяют собою кран. Такая замена кранов ртутными затворами частично усложняет работу на данном приборе, но зато гарантирует нужное разрежение. Ртутный затвор состоит из U-образной трубки, соединенной с сосудом, в котором находится чистая, сухая ртуть. Эвакуируя сосуд со ртутью через соответствующий кран можно ртуть опустить в затворе ниже U-образной трубки и таким путем сообщить прибор с требуемым погло-

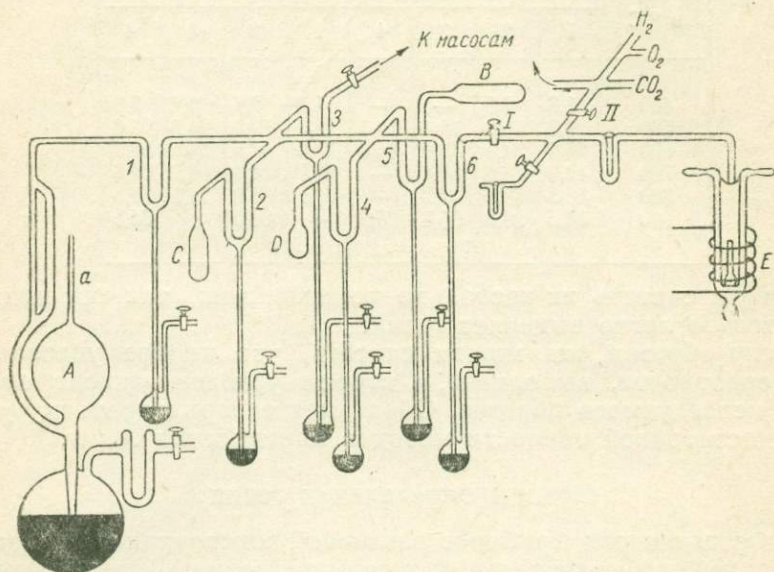


Рис. 9.

тителем. Если, наоборот, желательно разобщить какой-либо поглотитель от прибора, то, впуская воздух в сосуд через соответствующий кран, поднимают ртуть до заполнения ею U-образной трубки.

E — сосуд, в котором производится разложение породы. Этот сосуд изображен отдельно на рис. 10 и состоит из следующих частей: *a* — платиновый тигель, *b* — кварцевая подставка для платинового тигля, *c* — стеклянный сосуд с охлаждением проточной водой и *d* — контур высокочастотной печи.

Эвакуация прибора производится при помощи 2 насосов Лангмюра и форвакуумного масляного насоса, что позволяет достигать разрежения равного $1 \cdot 10^{-7}$ мм³.

Прежде всего прибор эвакуируется масляным насосом до давления примерно в 0,01 мм³. Когда такое давление достигнуто, производится прогрев металлического кальция и откачка выделяющихся газов ртутными насосами. Для этого поднимают ртуть во всех затворах до метки за исключением одного, который, сооб-

щается с кальцием. После нагревания трубки с металлическим кальцием до 600°C последнюю эвакуируют ртутными насосами в течение нескольких часов. Такой прогрев необходим для удаления газа с поверхности как тугоплавкого стекла, так и металлического кальция. После этого прогревают сосуды с углем и губчатым палладием при 300°C в течение нескольких часов и при постоянной откачке выделяющихся газов. Для получения и удержания в аппарате большого разрежения необходимо кроме того дегазировать стенки соединительных трубок и манометра Мак-Леода, что производят прогревом трубок, примерно до 300°C , горелкой при одновременной откачке выделяющихся газов насосами. При хорошо дегазированных трубках разрежение сохраняется в приборе в течение нескольких суток без изменений.

Определение гелия в породах производится следующим образом: навеска в платиновом тигле помещается на кварцевой подставке на дне сосуда *E*. Полное выделение гелия из породы может быть достигнуто нагреванием до $1000\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ или сплавлением с разными плавнями.

Панет⁵ испытал различные плавни для выделения гелия из одного и того же образца и пришел к выводу, что природа плавни не имеет значения. Ниже приводятся данные Панета для одной из исследованных им пород.

Расплавленная сода	$2,10 \times 10^{-6}$	мл He/1 г породы
Сода	$2,15 \times 10^{-6}$	"
Оксид свинца	$2,11 \times 10^{-6}$	"
"	$2,10 \times 10^{-6}$	"

Существенное значение может иметь при анализе на гелий степень измельчения образца. Панет указывает, что в данном случае, главным образом, играет роль время, прошедшее от момента измельчения пробы до анализа. Один и тот же измельченный образец, проанализированный спустя 4 года, показал содержание в нем гелия на 60% меньше, чем первоначально найденное. Но если материал анализируется немедленно после измельчения, то разница в определениях не превышает 10%. Поэтому Панет⁵ применил в анализе нагревание измельченного образца; результаты, полученные путем сплавления, показали незначительные отклонения от полученных первым методом. Опыты по изучению влияния степени измельченности образца на результаты определений возраста проведены пока на сравнительно ограниченном числе пород, и поэтому наблюдение Панета не является правилом, справедливым во всех случаях. Большой интерес представляют результаты анализа Герлинга¹¹ доломита 1) в куске и 2) измельченного, — количество гелия, найденное в пробах, взятых в порошке, в два

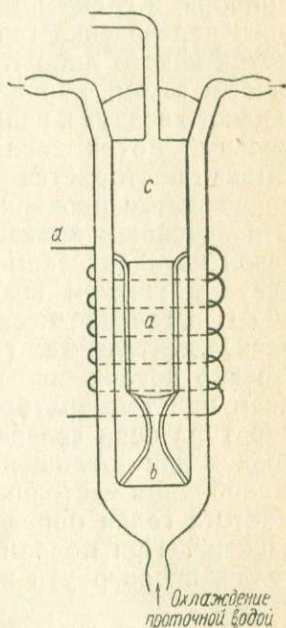


Рис. 10.

раза меньше тех количеств гелия, которые определены в кусках. В настоящее время определения гелия в мало известных породах обычно производятся в измельченном образце и целом куске.

Примененная в Государственном Радиовом Институте высокочастотная печь позволяет создавать требующуюся температуру в тигле без нагрева стеклянных стенок сосуда E .

При сплавлении с содой вся выделившаяся угольная кислота замораживается в специальной ловушке, а все оставшиеся газы, в том числе и инертные газы, переводятся в измерительную часть прибора, и гелий подвергается очистке от других газов. Для полного переведения гелия в измерительную часть прибора создается поток какого либо газа, свободного от гелия. Прибор заполняется любым газом, хорошо поглощающимся углем, при температуре жидкого воздуха, например, кислородом, вследствие чего создается сильный поток кислорода, который увлекает гелий. Такая промывка повторяется несколько раз, после чего, как показали специальные проверки, в сосуде E гелия практически не остается. В дальнейшем производят поглощение всех химически деятельных газов металлическим кальцием. Для этого убирают дьюаровский сосуд с жидким воздухом и нагревают уголь при температуре $300^{\circ}C$ в течение нескольких часов; выделившиеся при этом химически деятельные газы поглощаются металлическим кальцием. Полное поглощение водорода производится металлическим кальцием при температуре 450° . Затем выключают печь и, когда температура печи сравняется с комнатной, уголь опускают в жидкий воздух для поглощения всех тяжелых инертных газов. Оставшийся в свободном состоянии гелий измеряется в манометре Мак-Леода. Чистота гелия определяется спектроскопом путем наблюдения его спектра. При полном отделении всех газов видны только линии гелия, паров ртути и, в некоторых случаях, очень слабые линии неона.

Существующие в настоящее время методы позволяют определять гелий в любой породе с точностью до $\pm 2\%$, что полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым при определении возраста.

Вычисление возраста по гелиевому методу

Уравнение для вычисления возраста по гелиевому методу аналогично ранее указанному в свинцовом методе. Выделение α -частиц производится всеми продуктами распада радиоактивных рядов; каждый из них в единицу времени испускает одинаковое с родоначальником ряда число α -частиц. На основании уравнений (1), (2) и (3) (см. стр. 22) мы знаем, что уран испускает 8 α -частиц, торий 6 α -частиц и актиноуран — 7 α -частиц. Поэтому первоначально существовавшее количество атомов урана (U_0) равно сумме найденного количества урана (U_t) и найденного количества атомов гелия, деленного на 8:

$$U_0 = U_t + \frac{He_U}{8}$$

Теперь обычное уравнение распада $U_0 = U_t e^{\lambda U t}$ можно написать так:

$$U_t + \frac{He_U}{8} = U_t e^{\lambda U t}$$

откуда

$$\frac{He_U}{8} = U_t (e^{\lambda U t} - 1) \quad (28)$$

He_U — количество атомов гелия (образовавшегося благодаря распаду урана).

Для того, чтобы производить вычисления на основании найденных весовых количеств гелия, в уравнение следует ввести весовые значения вместо атомных, и тогда получим:

$$\frac{He_U}{8 \cdot 4,002} = \frac{U_t}{238,07} (e^{\lambda U t} - 1)$$

или

$$\frac{He_U}{4,002} = \frac{8 U_t}{238,07} (e^{\lambda U t} - 1) \quad (29)$$

Аналогичные уравнения можно написать для ториевого и актиниевого рядов.

$$\frac{He_{Th}}{4,002} = \frac{6 Th}{232,12} (e^{\lambda Th t} - 1) \quad (30)$$

и

$$\frac{He_{AcU}}{4,002} = \frac{7 AcU}{235} (e^{\lambda AcU t} - 1) \quad (31)$$

Общее уравнение, справедливое при наличии в минерале или породе всех трех радиоактивных рядов, будет:

$$\frac{He}{4,002} = \frac{8 U}{238,07} (e^{\lambda U t} - 1) + \frac{6 Th}{232,12} (e^{\lambda Th t} - 1) + \frac{7 AcU}{235} (e^{\lambda AcU t} - 1) \quad (32)$$

При анализе минералов и пород определяется объем гелия, и поэтому соответственно преобразуем последнее уравнение.

1 мл He весит $1,788 \times 10^{-4}$ г и, следовательно, вес найденного количества гелия = объему гелия в мл (He мл) $\times 1,788 \times 10^{-4}$ г.

$$\begin{aligned} \text{Отсюда} \quad 4,45 \times 10^{-5} \text{ He мл} &= \frac{8 U}{238,07} (e^{\lambda U t} - 1) + \\ &+ \frac{6 Th}{232,12} (e^{\lambda Th t} - 1) + \frac{7 AcU}{235} (e^{\lambda AcU t} - 1) \end{aligned} \quad (33)$$

Решение этого уравнения производится с помощью номограммы, на оси ординат которой отложено отношение $\frac{Th}{He}$, а на оси абс-

цисс — t . Параметром при построении кривых выбран $\log \frac{U}{He}$. Количество He, образовавшееся в результате распада актиниевого ряда, учтено при составлении номограммы. Вычисление возраста с помощью номограммы производится точно так же, как и при определении возраста свинцовым методом (см. стр. 99 и сл.).

Урри³ предложил уравнение для определения возраста с учетом распада актиниевого ряда, аналогичное уравнению Гроссе для свинцового метода:

$$t = 1,571 \cdot 10^{10} \log_{10} 1 + \left[\frac{4,518 \cdot 10^{-10} He}{Ra \cdot 0,9966 (1 + r)} \right] \quad (34)$$

причем

$$r = \frac{He_{AcU}}{He_{U}} = \left[\frac{7}{8} \cdot 0,04 \frac{\lambda_{UI} (e^{\lambda_{AcU} t} - 1)}{\lambda_{AcU} (e^{\lambda_{UI} t} - 1)} \right], \text{ где } \lambda_{UI} = 1,52 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1} \quad (35)$$

Это уравнение решается приближенным методом. Первоначально находят t по формуле без учета актиноурана:

$$t \text{ (в годах)} = 1,515 \times 10^{10} \log_{10} \left[1 + \frac{4,518 \times 10^{-10} He}{Ra} \right] \quad (36)$$

и из уравнения (35) определяется r . Затем t определяют по уравнению (34) и вновь находят значение r и новое значение t . Путем многократных повторений подстановок находят такой возраст, при котором поправка на He_{AcU} остается постоянной.

Недостатком этого метода расчета является тот же, что и при вычислениях возраста по свинцовому отношению (по Гроссе).

При вычислении возраста сравнительно молодых минералов и пород можно пользоваться приближенной формулой (ур-ния 38—43).

Урри указывает, что ошибка при вычислении возраста по приближенным уравнениям менее 300 миллионов лет и, обычно, лежит в пределах ошибок опыта.

Приближенное уравнение будет:

$$t = \frac{He}{U + \frac{6}{8} \cdot \frac{238,07}{232,12} \cdot \frac{\lambda_{Th}}{\lambda_U}} \cdot \frac{238,07}{8} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\lambda_U} \quad (37)$$

При

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_{Th} = 4 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1} \\ \lambda_U = 1,6 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1} \end{array} \right\} t = \frac{He \text{ (вес)}}{U + 0,19 Th} \cdot 4,6 \times 10^{10} \text{ лет} \quad (38)$$

или

$$t = \frac{He \text{ (объем)}}{U + 0,19 Th} \cdot 8,3 \text{ млн. лет} \quad (39)$$

При

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\text{Th}} &= 5,33 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1} \\ \lambda_{\text{U}} &= 1,6 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1} \end{aligned} \right\} t = \frac{\text{He (вес)}}{\text{U} + 0,256 \text{ Th}} \cdot 4,6 \times 10^{10} \text{ лет} \quad (40)$$

или

$$t = \frac{\text{He (объем)}}{\text{U} + 0,256 \text{ Th}} \cdot 8,3 \text{ млн. лет} \quad (41)$$

При

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\text{Th}} &= 5,33 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1} \\ \lambda_{\text{U}} &= 1,52 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1} \end{aligned} \right\} t = \frac{\text{He (вес)}}{\text{U} + 0,27 \text{ Th}} \cdot 4,9 \times 10^{10} \text{ лет} \quad (42)$$

или

$$t = \frac{\text{He (объем)}}{\text{U} + 0,27 \text{ Th}} \cdot 8,8 \text{ млн. лет} \quad (43)$$

Урри выводит уравнение без учета ряда актиноурана:

$$t \text{ (в годах)} = 1,515 \times 10^{10} \log_{10} \left[1 + \frac{4,518 \cdot 10^{-10} \text{ He}}{\text{Ra} + 9,17 \cdot 10^{-8} \text{ Th}} \right] \quad (44)$$

и указывает, что ошибка из-за неопределенности λ_{Th} значительно сказывается лишь в тех случаях, когда имеется большой избыток тория по отношению к урану. При $\frac{\text{Th}}{\text{U}}$, равном двум, ошибка составляет 5,3%.

Результаты определений возраста минералов и пород гелиевым методом

Первые работы по применению гелиевого метода к определению геологического времени принадлежат Р. Стрёту¹². Путем систематических анализов различных минералов на He, U и Th

Стрёт установил увеличение значения $\frac{\text{He}}{\text{U} + k\text{Th}}$ для более древних

минералов, но во всех случаях, за исключением бериллов, наблюдалась недостача гелия. Количество определений возраста гелиевым методом значительно меньше, чем свинцовым методом. Все же на основании имеющихся данных можно сделать некоторые заключения.

В качестве примера приведем некоторые результаты определений гелиевым методом.

Ураниниты во всех исследованных случаях дают очень низкие значения для возраста, что, очевидно, объясняется легкой улетучиваемостью из них гелия (см. табл. 46).

Т а б л и ц а 46

Возраст уранинитов по гелиевому методу

Аналитик	Месторождение	He в мл	U в %	Th в %	Приблиз. возраст по гелиевому методу в млн. лет	Возраст по свин- цовому методу в млн. лет
Рамзай и Траверс ⁶ Стрэт ⁷	Колорадо	30	67,0	—	3,96	60(?)
	Иохимсталь	10,7	62,33	—	1,41	ок. 220
	Корнваль	10,0	18,00	—	4,93	ок. 220(?)
Дэвис ¹³ Хлопин ¹⁴	Катанга	888,0	77,76	—	77,09	600
	Шар-Озеро (Сев. Карелия) .	4,78	65,47	—	64,2	1,667
	Синяя Пала .	3,60	61,14	—	51,8	1,600
	Панфилова Варака	0,381	55,27	—	6,1	1,600
Беннет ¹⁵ Дэвис ¹³	Уильберфорс . .	10,39	53,52	2,9	1,68	1,075
	Южная Дакота .	4,35	66,9	1,89	58,6	1,460

Торианиты. Имеются всего лишь два определения возраста цейлонских торианитов гелиевым методом. Сравнение с результатами, полученными свинцовым методом, показывает, что гелиевый метод дает около половины истинного значения возраста (табл. 47).

Т а б л и ц а 47

Возраст торианитов по гелиевому методу

№№ по- порядку	Содержание			Возраст по гелиевому методу в млн. лет	Возраст по свинцовому методу в млн. лет	Аналитик
	He в мл	U в %	Th в %			
1	930	20,78	57,52	225	475	Стрэт ¹²
2	780	11,11	63,86	242	475	"

Минералы из группы титано-тантало-ниобатов большей частью показывают преуменьшенный возраст, но в отдельных случаях найденный гелиевым методом возраст мало отличается от результатов, полученных свинцовым методом. Возраст, найденный гелиевым методом для одного из образцов хлопинита, по данным автора и А. А. Черепеникова 140×10^6 лет, а по свинцовому методу — 175×10^6 лет.

Таким образом, минералы этой группы могут давать почти правильный возраст. Как указывалось ранее (стр. 117), хлопинит с большим трудом отдает гелий и поэтому можно ожидать, что возраст, найденный гелиевым методом, правильный.

Лопарит. По данным Герлинга¹¹ возраст, вычисленный для различных образцов лопарита из одного и того же месторожде-

ния, колеблется от 166×10^6 лет до 280×10^6 лет. Наиболее вероятный возраст 340×10^6 лет. Испытания анализированных образцов показали, что образец, отдающий с большим трудом гелий, показывает более высокое значение для возраста.

Бериллы большею частью показывают чрезвычайно большой возраст и непригодны для определения по ним возраста.

Для иллюстрации пригодности других минералов для определения их возраста гелиевым методом приведу таблицу, составленную Холмсом¹⁶ на основании анализов, главным образом, Стрета¹².

Таблица 48

Сравнение гелиевых отношений со свинцовыми отношениями

Геологический возраст	Минерал	Гелиевое отношение	Эквивалентное свинцовое отношение	Найденное свинцовое отношение	Эквивал. свинцовое отношение в % к найденному отношению
Миоцен	Циркон	0,67	0,00078	0,005	15,4
Эоцен	Гематит	2,88	0,0033	0,008	40,0
Юра	Самарскит	9,56	0,011	0,017	64,7
Нижняя Пермь	Циркон	18,3	0,021	ок. 0,030	ок. 70,0
		14,1	0,016	ок. 0,035	ок. 44,4
Девон	Гематит	13,5	0,016	0,04	40,0
Верхний докембрий	Торианит	27,5	0,032	ок. 0,08	ок. 37,5
	Циркон	29,8	0,035		
Средний докембрий	Сфен	46,8	0,054	0,16	{ 33,7 39,4
		54,1	0,063		
Средний или нижний докембрий	Циркон	64,0	0,074	0,24	{ 30,8(?) 32,8(?)
	Сфен	67,7	0,079		

Результаты определений возраста гелиевым методом по минералам показывают, что гелиевые отношения меньше, чем эквивалентные свинцовые. Кроме того, результаты, полученные по одному и тому же типу минерала, колеблются в широких пределах. Поэтому трудно говорить о пригодности того или иного минерала, так как большею частью все зависит от сохранности анализированного образца. Видимо, можно говорить о непригодности уранинитов, так как они всегда дают преуменьшенное значение, а также бериллов и сильвинов, из-за того, что последние дают сильно преувеличенное значение. Немногие же образцы минералов показывают возраст, близкий к истинному. Наилучшим в этом отношении оказался минерал хлопинит.

Определение гелиевым методом возраста пород, оказалось возможным лишь благодаря работам Панета и его сотрудников по усовершенствованию метода определения малых количеств гелия. Первоначально Панет применил гелиевый метод для определения возраста метеоритов. В 1929 г. Холмс предложил применить гелиевый метод к изверженным породам. Первые данные были получены Дюбеем¹⁷, который производил определения

Т а б л и ц а 49
Шкала геологического времени по гелиевому методу (Урри)

Геологический возраст	Порода и месторождение	He $\times 10^6$ мл/г	Ra $\times 10^{18}$ г/г	U $\times 10^7$ г/г	Th $\times 10^8$ г/г	Th/U	Возраст в млн. лет
Миоцен	Базальт, Douglas Creek (1)	0,23 \pm 0,03	2,17 \pm 0,06	6,40	2,02 \pm 0,20	3,17	17 \pm 1,3
	Washington (2)	0,21 \pm 0,02	2,16 \pm 0,04	6,38	2,10 \pm 0,23	3,30	15,5 \pm 1,0
	Columbia River, Ore	0,27 \pm 0,03	2,20 \pm 0,07	6,45	2,52 \pm 0,23	3,88	18 \pm 1,4
Ранний эоцен(?)	Тингуаит, Montreal	6,44 \pm 0,26	20,40 \pm 0,17	59,98	14,5 \pm 0,29	2,42	57 \pm 1,5
Ранний мел	Порфирит, Cal.	1,17 \pm 0,09	1,68 \pm 0,08	4,93	1,58 \pm 0,16	3,2	110 \pm 7
Юра	Диабаз, N. Star Mine, Cal.	1,76 \pm 0,11	1,65 \pm 0,08	4,82	1,98 \pm 0,16	4,1	150 \pm 8
Триасс	West Rock Sill, Conn. (1)	1,82 \pm 0,13	1,96 \pm 0,15	5,76	1,30 \pm 0,38	2,26	170 \pm 12
	" " " " (2)	1,88 \pm 0,13	2,13 \pm 0,16	6,26	1,21 \pm 0,35	1,93	170 \pm 12
	Buttress Dike, Conn.	1,52 \pm 0,09	1,55 \pm 0,07	4,56	1,06 \pm 0,11	2,28	175 \pm 9
	Palisade Intrusive King's (1)	1,60 \pm 0,10	1,44 \pm 0,08	4,23	1,79 \pm 0,12	4,24	155 \pm 8
	Bluff, Weehawken, N. J. (2)	1,66 \pm 0,10	1,30 \pm 0,07	3,81	1,77 \pm 0,14	4,64	165 \pm 9
	" " " (3)	1,68 \pm 0,10	1,38 \pm 0,07	4,05	1,80 \pm 0,12	4,45	165 \pm 8
	Базальт, Mt. Clifton, N. Y.	1,13 \pm 0,08	1,00 \pm 0,06	2,94	0,90 \pm 0,10	3,06	180 \pm 11
	Cape Spencer Flow, N. S., Can.	1,33 \pm 0,08	1,05 \pm 0,07	3,08	1,53 \pm 0,11	5,00	160 \pm 8
Ордовический	Stark's Knob	0,485 \pm 0,04	0,34 \pm 0,06	1,00	<0,08	<0,80	<340>410
	Базальт, Martinsburg shale, Penn. (1)	1,90 \pm 0,11	2,25 \pm 0,09	6,6	1,98 \pm 0,18	3,0	140 \pm 7
	Базальт, Martinsburg shale, Penn. (2)	1,15 \pm 0,08	1,16 \pm 0,06	3,41	1,27 \pm 0,11	3,71	145 \pm 8
	Диабаз (1)	3,88 \pm 0,17	1,30 \pm 0,06	3,81	1,83 \pm 0,12	4,80	375 \pm 15
	" (2)	2,61 \pm 0,13	1,29 \pm 0,07	3,78	0,91 \pm 0,10	2,40	355 \pm 15
Кембрий	Базальт, Unicoi formation (1) Tenn	1,62 \pm 0,11	0,87 \pm 0,08	2,56	0,15	0,59	465 \pm 30
	" " " (2)	1,51 \pm 0,10	0,85 \pm 0,08	2,50	0,15	0,60	440 \pm 30
Докембрий (Кивенаван)	Среднее из 26 определений						530
	Диабаз, Noranda (1)	6,00 \pm 0,24	1,26 \pm 0,08	3,70	2,50 \pm 0,20	6,76	485 \pm 20
	Horne Mine, Quebec (2)	6,40 \pm 0,25	1,13 \pm 0,07	3,32	2,57 \pm 0,20	7,74	525 \pm 25
" " " (3)	6,34 \pm 0,25	1,13 \pm 0,07	3,32	2,57 \pm 0,20	7,74	520 \pm 25	
Поздний гуроний(?)	Диабаз, Gogebic (1)	6,50 \pm 0,26	2,17 \pm 0,08	6,38	1,30 \pm 0,19	2,04	550 \pm 25
	Iron Range, Wis. (2)	21,14 \pm 0,64	2,02 \pm 0,08	5,94	9,56 \pm 0,33	16,09	560 \pm 15
	" " " (3)	21,20 \pm 0,64	2,44 \pm 0,09	7,18	8,60 \pm 0,30	12,0	580 \pm 25
	" " " (4)	14,81 \pm 0,44	3,50 \pm 0,09	10,29	4,28 \pm 0,25	4,16	570 \pm 15
Альгоман(?)	Woollen Mill gabbro, N. J.	2,09 \pm 0,13	0,19 \pm 0,09	0,86	0,75 \pm 0,15	8,75	670 \pm 85
	Диабаз, Медвежье Озеро, Канада	11,01 \pm 0,34	1,71 \pm 0,07	5,05	1,80 \pm 0,18	3,55	900 \pm 35

гелия совместно с Гюнтером в лаборатории Панета, а определения радия — в лаборатории Махе. Полученные Дюбеем результаты близки к истинным значениям возраста и показали возможность определения возраста гелиевым методом непосредственно по породам.

Данные Дюбся приведены в таблице 50.

Т а б л и ц а 50
Возраст вулканических пород

Геологический возраст	Порода	Месторождение	He $\times 10^4$	U $\times 10^4$	Th $\times 10^4$	Возраст в млн. лет
1. Миоцен .	Кислый фельзит	Mt. Pawagarh, Индия	11,0	6,6	41,0	5
2. Миоцен .	Кислый фельзит	Вершина Mt. Pawagarh	10,0	6,6	31,0	5,9
3. Ранний эоцен . .	Непорфировый базальт	Mt. Pawagarh (около 1400 англ. фут.)	11,6	1,32	5,4	37
4. Олигоцен или миоцен	Порфиновый толейит	Bolam, Co. Durham, Англия	11,0	1,83	6,1	28
5. Поздний каменноугольный	Кварц-долерит	Secordale Beck, Westmoreland, Англия	36,0	0,81	3,0	196
6. Поздний докембрий	Мелкозернистый базальт	Belaku-Bauri, Индия	55,0	0,511	1,7	500
7. Поздний докембрий	Среднезернистый долерит	Sautowa Pematuk, Индия	42,0	0,514	1,5	389
8. Поздний докембрий	Более грубозернистый долерит	Panier, Индия	31,0	0,619	2,4	203

Холмс указывает¹⁶, что образцы № 1 и № 2 имеют криптокристаллический характер, благодаря чему, вероятно, произошла потеря гелия, и найденные значения для возрастов преуменьшены. Образец № 4 моложе образца № 3, что находится в соответствии с полученными результатами. Образец № 5 соответствует геологическому периоду, но может быть несколько преуменьшен (на 25%), если исходить из результатов определений свинцовым методом. Из трех образцов базальтов правильный возраст показал лишь мелкозернистый базальт (образец № 6).

Как указывает Урри, недостатком данных Дюбая является то, что определения U, Th и He производились в разных образцах исследованных пород. В своих исследованиях Урри устранил эту ошибку и, кроме того, усовершенствовал методы определения радия и тория. Анализ пород различных геологических горизонтов позволил составить Урри¹⁸ шкалу геологического времени (см. табл. 49).

Из всех полученных Урри данных для Кивенаванских пород выделяются результаты определений трех проб, для которых воз-

раст оказался соответственно равным 1290×10^6 , 1190×10^6 и 32×10^6 лет. Сильно преуменьшенный возраст для одной из проб легко объяснить, но непонятно почти в 2,5 раза повышенное содержание гелия в двух других пробах. Здесь мы, вероятно, имеем дело с фактом очень большой важности, но не представляется пока возможным его оценить. Интересно также отметить, что по данным Герлинга Хибинский тингуаит, а также ряд других пород показывают резко преуменьшенный возраст. Так, возраст тингуаита, определенный гелиевым методом, составляет примерно 25% от истинного значения.

В самое последнее время опубликована работа Холмса и Панета⁵ о результатах определений гелиевым методом возраста минералов и пород алмазных копей Южной Африки. Полученные значения возраста для ряда пород являются низкими и причины этого факта, как указывают авторы, не совсем ясны.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV

1. G. S. Rogers, U. S. Geological Survey, Professional Paper, 121.
2. В. Г. Хлопин, Природные газы, стр. 61 (1931).
3. W. Urry, Chem. Rev., **13**, 2 (1933) См. русский перевод: Успехи химии т. III, вып. 4, стр. 625 (1934).
4. R. J. Moss, Trans. Dublin Soc. (2), **8**, 153 (1906).
5. R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A), **82**, 16 (1909).—A. Holmes and F. Paneth, Proc. Roy. Soc., **154**, № 882 (1936).—S. A. Gray, Proc. Roy. Soc., **82**, 301 (1909).—W. Urry, Chem. Rev., **13**, 2 (1933).
6. M. W. Travers, Proc. Roy. Soc., **64**, 130 (1898).—W. Ramsay, Proc. Roy. Soc., **59**, 325 (1896); Nature, **69**, 533 (1904).—W. Ramsay and Travers, Proc. Roy. Soc., **62**, 325 (1897).
7. R. Strutt, Proc. Roy. Soc., **80**, 572 (1908); Le Radium, **5**, 202 (1908).—D. Wood, Proc. Roy. Soc., **84**, 70 (1910).—A. Sieverts and E. Bergner, Ber., **45**, 2577 (1911).—Bordas, C. R., **146**, 628, 896 (1908).—S. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **1**, 253 (1926).—В. Г. Хлопин, Э. Герлинг и Э. Иоффе, Природные газы. Сборник № 11 ОНТИ (1936).
8. F. Paneth u. R. Peters, Zeit. f. Phys. Chem. (B), **134**, 253 (1928).
9. F. Paneth u. W. Urry, Zeit. f. Phys. Chem. A., **152**, 110 (1931).
10. Э. К. Герлинг, Природные газы, вып. 10 (1935).
11. Э. К. Герлинг, Доклад на XVII Междунар. Геолог. Конгрессе (1937).
12. R. Strutt, Proc. Roy. Soc., A, **81**, 272 (1908); A, **83**, 96 (1908); A, **83**, 298 (1909); A, **84**, 194 (1910).
13. C. Davis, Am. Journ. Sci. (5), **11**, 201 (1926).
14. В. Хлопин, Доклады АН, 195 (1926).
15. W. R. Bennett, Proc. Am. Ac. Arts and Sci., **66**, 372 (1931).
16. A. Holmes, Bull. Nat. Res. Council, № 80 (1931).
17. V. Dubey, Nature, **126**, 807 (1930).—V. Dubey and A. Holmes, Nature, **123**, 794 (1929).
18. W. Urry, Journ. of Chem. Physics, **4**, № 1, 46 (1936).
19. G. Williams and J. Ferguson, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2160 (1922).

Глава V

ВТОРИЧНЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА ПОРОД

При классификации методов определения возраста пород мы ввели представление о первичных и вторичных методах. Такое подразделение обычно для большинства протекающих в природе

процессов, а, следовательно, целесообразно также для методов, основанных на их изучении. Мы видели, что на первичный процесс, служащий для определения геологического времени, может накладываться ряд вторичных процессов, но основным для первичных методов является — радиоактивный распад. Процесс образования свинца или гелия из урана является сущностью самого радиоактивного распада. Поэтому при анализе „свинцового метода“ и „гелиевого метода“ прежде всего мы базировались на современных наших представлениях о радиоактивных явлениях. Во вторичных же методах радиоактивный распад является лишь причиной каких-то вторичных явлений, по которым мы определяем возраст пород. При анализе основ вторичного метода необходимо прежде всего изучить основы этого вторичного явления, а затем — вторичные, вернее третичные, накладывающиеся на него процессы.

Метод ореолов

Образование ореолов обусловлено воздействием α -лучей на некоторые минералы, к числу которых относятся слюды и плавиковый шпат. Рассмотрим порознь радиоактивный процесс и те физико-химические изменения, которые вызываются α -лучами при прохождении их через твердое вещество. Мы знаем, что α -лучи каждого радиоэлемента имеют различную, но строго постоянную величину дальности пробега. Обычно мы определяем дальность пробега в воздухе при нормальном давлении (760 мм) и 0° или 15° С. Дальность пробега α -частиц зависит от продолжительности жизни излучающего ее радиоэлемента: чем больше продолжительность жизни радиоэлемента, тем меньше дальность пробега излучаемой им α -частицы. Гейгер и Нуттол установили следующее соотношение между R и λ :

$$\log \lambda = A + B \log R = \log \frac{1}{1,443T},$$

где λ — константа распада; T — период полураспада; R — дальность пробега α -частицы в воздухе при 15° и 760 мм; A и B — константы.

Имея для двух радиоэлементов два уравнения, находим:

$$\log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = B \log \frac{R_1}{R_2} = \log \frac{T_2}{T_1}.$$

Дальность пробега α -частиц в твердых телах очень мала и зависит от их химического состава. Брегг и Климан установили приближенное соотношение между дальностью пробега α -частицы и химическим составом среды, через которую проникает α -частица.

$$\frac{\text{Дальность пробега в } A \times \text{плотность } A}{\text{Дальность пробега в } B \times \text{плотность } B} = \frac{\sqrt{\text{атомный вес } A}}{\sqrt{\text{атомный вес } B}}$$

Если A и B состоят из нескольких элементов, то следует просуммировать квадратные корни из атомных весов каждого

элемента. Из приведенного соотношения следует, что отношение дальностей пробега в воздухе и в данном твердом теле для различных радиоэлементов является величиной постоянной.

Если A является воздухом, в котором дальности пробега α -частиц известны, а B — каким-либо твердым телом, то легко рассчитать дальность пробега α -частицы в твердом теле B . Для удобства ввели представление о дальности пробега α -частицы в твердом теле, эквивалентной ее пробегу, равному 1 см, в воздухе. В литературе по определению возраста эта величина называется „фактором обращения“ (Conversion factor). Определив „фактор обращения“ для одного из α -излучателей, например, в биотите, и зная дальность пробега в воздухе других α -излучателей, легко вычислить их дальность пробега в биотите.

Вычисленные „факторы обращения“ находятся в довольно хорошем согласии с экспериментально определенными величинами.

„Фактор обращения“ легко определить путем сравнения измеренного радиуса кольца в плеохроическом ореоле, соответствующего какому-либо радиоэлементу (обычно RaC'), с дальностью пробега этих α -лучей в воздухе.

В таблице 51 приведены данные Гуддена² дальности пробега α -частиц в биотите и вычисленные на основании этих данных их дальности пробега в воздухе.

Каждая α -частица при вылете обладает определенным запасом энергии и на своем пути воздействует на встречающиеся атомы или молекулы газа, жидкости или твердого тела. Лучшее всего изучена ионизирующая способность α -лучей. Детальные исследования Брегга показали, что ионизирующее действие α -частицы неодинаково в отдельных участках своего пути, оно достигает максимума в конце пути и затем резко падает до нуля (см. рис. 11).

На суммарной ионизационной кривой для уранового ряда имеется всего лишь пять отчетливых максимумов, несмотря на

Таблица 51
Дальность пробега α -частиц при 15°C
по данным Гуддена

α -Излучатель	Вычисленная дальность пробега в воздухе в см	Дальность пробега в биотите в μ
Уран I	2,67	12,6
„ II	3,07	14,5
Ионий	3,194	15,1
Радий	3,389	16,0
Радон	4,122	19,4
Радий A	4,722	22,3
Радий C'	6,971	33,0
Радий F	3,925	18,6
Актиноуран	3,1(?)	14,7(?)
Протактиний	3,673	17,4
Радиоактиний	4,676	22,1
Актиний X	4,369	20,7
Актинон	5,789	27,4
Актиний A	6,584	31,1
Актиний C'	5,511	26,1
Торий	2,90	13,7
Радиоторий	4,019	19,0
Торий X	4,354	20,6
Торон	5,063	24,0
Торий A	5,683	26,9
Торий C	4,787	22,6
Торий C'	8,617	40,8

Примечание: „Фактор обращения“ = 0,00473.

наличие девяти α -излучателей. Это объясняется большой близостью пробегов α -частиц, испускаемых U, Io, Ra и Rn, RaF.

Теперь обратимся к результатам воздействия α -лучей на некоторые минералы — к образованию ореолов.

Образование ореолов в значительной мере напоминает фотографический процесс. Хорошо известно и изучено действие α -лучей на фотографическую пластинку. Сильноактивные препараты или минералы самофотографируются в течение короткого срока, малоактивные же породы — лишь при длительной экспозиции. В природе фотографическими пластинками являются некоторые минералы, способные сохранять следы действия α -лучей. Для образования ореола необходимо наличие источника радиоактивного

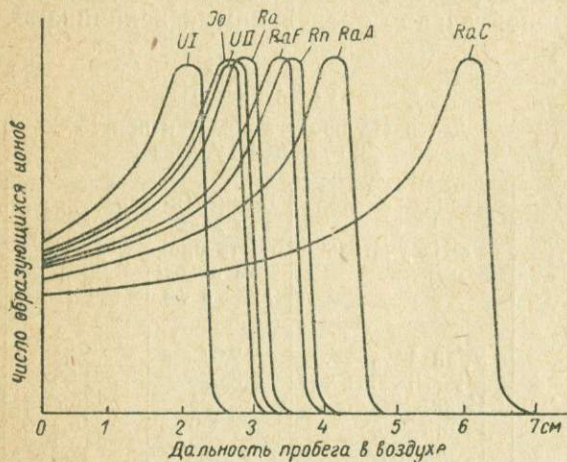


Рис. 11.

излучения и способности минерала окрашиваться под действием α -лучей. Источник радиоактивного излучения (ядро) находится в центре ореола и обычно имеет очень малые размеры. Гендерсон и Турнбуль¹ показали, что размер ядра ореола в биотите составляет около 1 μ . По подсчетам Гуддена², для получения отчетливого ореола в девонской слюде достаточно включения, содержащего 10^{-11} г урана или 10^{-17} г радия.

При такой активности в течение года испускается лишь 30 α -частиц. Правильные ореолы могут получаться при наличии точечного размера ядра, но при этом имеется некоторый предел его активности, при котором в течение геологического времени может образоваться нормальный ореол. Согласно принятым в настоящее время представлениям Линда³, при действии радиоактивных лучей на вещество число прореагировавших молекул пропорционально числу образовавшихся под действием α -лучей ионов. Химическое действие α -лучей изучалось, главным образом, на жидких и газообразных веществах. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют с достаточно большой достоверностью принять, что механизм действия α -лучей на твердые тела в основном тот же, что и для жидких и газообразных веществ. Значительно сложнее определить тот физико-химический процесс, который происходит в минералах под действием α -лучей. Минералы, в которых наблюдаются ореолы, различны по своему химическому составу и для каждого

из них приходится представить особый механизм образования ореолов. Окраска минералов под действием α -лучей, вероятно, происходит благодаря окислению железа или образованию металлических коллоидов.

Образование ореолов в биотите, согласно представлениям Пуля⁴, происходит благодаря разложению воды под действием α -частиц и последующему окислению железа. Подтверждением такого объяснения ореолов могут явиться расчеты, показывающие, что число α -частиц, необходимое для дегидратации и почернения слюды, одно и то же. В плавленом шпате можно предположить образование коллоидных частиц кальция, в результате чего возникает окраска. Интенсивности окрасок ореолов в различных минералах при одном и том же радиоактивном источнике излучения сильно зависят от их химического состава и значительно отличаются друг от друга.

Т а б л и ц а 52

Внешние радиусы колец в микронах по данным разных авторов

Джולי	Кер-Лаусон	Иошимура и Имори	Гендерсон и Батесон	Дальности пробега соответствующих α -частиц в см
4-ое кольцо 32,8	R_2 кольцо 33,0	32,8	34,4	RaC' 6,97
3-е кольцо 21,7	r_3 " 22,0	22,5	23,1	RaA 4,72
2-ое кольцо 18,6	r_2 " 18,6	20,6	19,5	Rn 4,12
—	r_1 " 15,4	16,2	15,5	RaF 3,92
—	r_0 " 12,3	—	12,7	Ra 3,39
				III 3,28
				Jo 3,19
				UI 2,79

Если же мы примем, что процесс образования ореолов определяется ионообразованием, то естественно ожидать зависимости размера колец от ионизирующей способности отдельных видов α -лучей.

Джולי впервые указал, что структура ореолов находится в полном согласии с ионизирующей способностью различных α -лучей. Мы указывали ранее, что ионизирующая способность некоторых α -излучателей уранового ряда почти совпадает и соответственно в ореолах наблюдается всего лишь 5 колец. В таблице 52 приведены данные по определению различными авторами размера отдельных колец, которые показывают на хорошее совпадение результатов. В последнем столбце указаны α -лучи, под действием которых образовались эти кольца. Кроме этих, точно известных пяти колец, обнаружены два кольца с диаметрами 8,6 μ и 5,2 μ . По представлениям Гендерсона и Турнбуля происхождение кольца с диаметром 5,2 μ , что соответствует дальности пробега в воздухе 1,05 см, безусловно, следует приписать самарию. В отношении же кольца с диаметром 8,6 μ вопрос до сего времени остается открытым (см. главу II).

В дальнейшем Гендерсон окончательно подтвердил мнение Джоли о зависимости размера колец от ионизирующей способности отдельных видов α -лучей на основании сравнения полученных им микрофотограмм с суммарной ионизационной кривой.

На рис. 12 мы видим, что кривая (а), полученная путем микрофотографирования ореола, в точности соответствует кривой (b) — суммарной ионизационной кривой.

Методы определения размеров и интенсивности ореола. Ранее для определения размера и интенсивности ореолов применялись визуальные методы. Если учесть очень малые размеры ореолов и расплывчатый их характер, то становится совершенно очевидным, что визуальные методы не могут претендовать на большую точность.

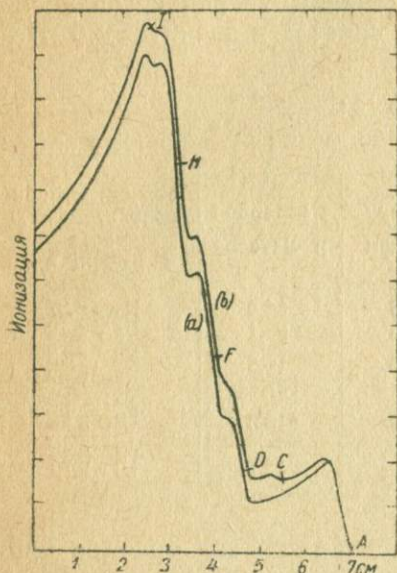


Рис. 12.

Впервые Керр-Лаусон⁵ применил микрофотографирование ореолов и измерение интенсивности их окраски с помощью фотометра. Примененный Керр-Лаусоном метод дал возможность точно количественно определить строение ореолов, но, как указывает Гендерсон, он не лишен ошибок. Наиболее совершенный метод по изучению ореолов был предложен и проверен Гендерсоном и Батесоном⁶. На рисунке 13 дана схема прибора Гендерсона. Микроскоп А расположен горизонтально, образец биотита хорошо укрепляется на подвижной каретке В. За микроскопом помещается щель (С), после которой свет попадает в окошечко цезиевого вакуумного фотоэлемента. Источником света является авто-

мобильная лампочка. Ток от фотоэлемента (D) увеличивается в $8,5 \times 10^5$ раз и регистрируется гальванометром Арсонваля. Изменение фотоэлектрического тока порядка 10^{-14} ампер производит отклонение зайчика гальванометра, применявшегося Гендерсоном и Батесоном, на 1 мм. Усилительная система сконструирована так, чтобы существовала линейная зависимость между входящим и исходящим из него током. Микрометрический винт E вращается с помощью электрического мотора со скоростью 1 оборот в 100 минут. Точность измерения более 1%.

Полученные методом Гендерсона результаты подтверждают большое совершенство этого метода. В настоящее время, благодаря работам Гендерсона и его сотрудников, определение возраста пород по ореолам не встречает возражений со стороны точности методов определения размера и интенсивности орео-

лов. Ошибки в определениях возраста обусловлены другими причинами.

Стадии развития ореолов. По аналогии с фотографическим процессом мы можем ожидать три случая образования ореолов: 1) нормальный, 2) недодержка и 3) передержка.

Если активность ядра мала и прошел недостаточный срок времени для получения внешнего кольца (RaC'), то наблюдается лишь внутренний круг. В этом случае мы наблюдаем так называемое эмбриональное состояние ореола. При большей активности ядра или более продолжительном времени экспозиции обра-

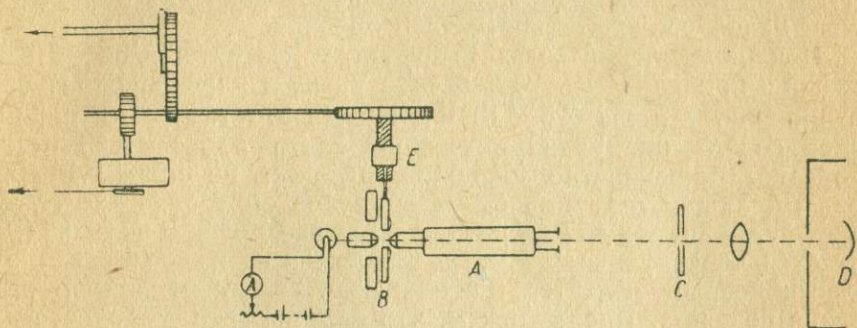


Рис. 13.

зуются нормальные ореолы. Но, если активность ядра больше определенной величины, или время, протекшее с момента образования минерала, очень велико, то происходит известное в фотографии явление соларизации. Сущность этого явления состоит в том, что, начиная с определенного предела, при увеличении времени экспозиции почернение начинает убывать. До сих пор не найдено еще принятого всеми объяснения этого явления, существование же его является неоспоримым фактом. Явление обратимости почернений было экспериментально проверено Едрзейовским⁷.

Интенсивность окраски, главным образом, зависит от активности ядра, а не от времени образования, так как для одного и того же месторождения наблюдаются все три стадии развития ореолов. Следует отметить, что образование ореолов в различных минералах происходит отлично. Особенно отчетливо образуются ореолы в плавиковом шпате.

Количественное определение возраста пород по ореолам

Существуют два способа определения возраста пород по ореолам.

Первый метод. Для количественного определения возраста минерала требуется сравнить интенсивность естественно образованной окраски ореола с эталонной окраской этого же минерала и определить радиоактивность ядра.

Впервые Джоли и Рёзерфорд⁸ приготовили искусственные эталоны сравнения, воздействуя на образец слюды определенным количеством эманации. Эталоны готовились из тех же самых образцов слюды, в которых были обнаружены ореолы. Для вычисления возраста необходимо также знать содержание радиоактивных элементов в ядре. Размеры же ядра обычно настолько малы, что определить их радиоактивность не представляется возможным; испускания всего лишь нескольких десятков α -частиц достаточно для образования ореолов. Вместе с тем чувствительность самых точных, существующих электрометрических методов во много раз меньше, чем та, которая необходима для определения столь малой радиоактивности ядер ореолов.

При определении возраста биотита (Лайнстер) Джоли и Рёзерфорд приняли 10% содержание урана в ядре циркона, масса которого составляла 418×10^{-14} г. Нужно заметить, что такое высокое содержание урана в цирконе взято произвольно и мало вероятно. Большинство цирконов содержит не более 0,1—0,2% урана, и лишь Стрёт в одном из цирконов определил 1,5% урана. Поэтому, принятое для расчета содержание урана в цирконе (10%) является чересчур высоким, и вычисленный на основании этих данных возраст является минимальным. Приведем пример вычисления возраста. Предположим, что окраска ореола соответствует окраске эталона А. Радиус кольца — 16 μ . Количество α -частиц, образовавших эталонный ореол, нам известно и составляет 590×10^6 . Так как каждый атом урана при своем превращении в атом свинца испускает 8 α -частиц, то общее число распавшихся атомов будет $\frac{590 \times 10^6}{8} = 74 \times 10^6$, что соответствует массе 28×10^{-15} г U. В расчетах масса атома водорода принята равной $1,6 \times 10^{-24}$ г. В настоящее время количество урана в ядре при 10% его содержании составляет 418×10^{-15} г и, следовательно, первоначальное количество урана в ядре было 418×10^{-15} г + 28×10^{-15} г = 446×10^{-15} г.

Отсюда получаем, что из 1 г урана за это время осталось бы лишь 0,9373 г, а так как

$$U_t = U_0 e^{-\lambda t},$$

где U_t — количество атомов урана ко времени t , U_0 — то же в начальный момент ($t=0$), λ — константа распада урана, t — протекшее время от начального до настоящего времени, то:

$$\begin{aligned} 0,9373 &= e^{-\lambda t} \\ -\log 0,9373 &= \lambda t \log e \\ t &= -\frac{\log 0,9373}{\lambda \log e} \end{aligned} \quad (45)$$

Полученный возраст был вычислен исходя из 10% содержания урана в ядре. Если принять содержание урана равным 20%,

то возраст получится 240×10^6 лет. При уменьшении процентного содержания урана соответственно увеличивается возраст, и при 0,1% урана (обычное содержание урана в цирконах) вычисленный возраст будет 47×10^9 лет.

При определении возраста, произведенном Рёзерфордом и Джоли по ореолам, получались очень большие колебания в результатах. В таблице 53 приведены результаты определения возраста биотита (Лайнстер). Наблюдается зависимость возраста от размера ядра, что, вероятно, объясняется различным содержанием урана в зернах циркона различной массы. Нужно также отметить, что могут быть еще сомнения в минералогическом определении ядра (циркон?).

Таблица 53

Данные по определению возраста по плеохроическим ореолам

Диаметр ядра в μ	Масса ядра (циркон) в $g \times 10^{14}$	Радиус ореола в μ	Сравнение ореолов с степенью интенсивности окраски эталонов A, B или C	Количество α -частиц, образовавшихся ореол $\times 10^6$	Вес распавшегося урана $\times 10^{15}$	Возраст в миллионах лет
$4,8 \times 3,2 \times 3,2$	22,000	17	Степень почернения = $A \times 2$. . .	1360	64	20
$4,0 \times 2,7 \times 2,2$	9,020	17	Степень почернения = A	680	32	30
2,7	4,840	18	Степень почернения = A	740	35	50
2,6	4,400	16	Степень почернения $\geq A$	590	28	50
2,3	3,080	16	Степень почернения $\leq A$	590	28	60
2,0	1,980	16	Между A и B	420	20	80
2,1	2,420	18	Степень почернения = A	740	35	100
2,6	4,400	17	Степень почернения = $A \times 7/3$	1580	75	120
2,4	3,388	17	Степень почернения = $A \times 2$	1360	64	140
2,3	3,080	17	Степень почернения = $A \times 7/3$	1580	75	170
1,25	462	17	Степень почернения = C	270	13	200
1,5	792	16	Степень почернения = A	590	28	250
1,4	660	16	Степень почернения $> A$	590	28	270
1,3	506	16	Степень почернения = A	590	28	390
1,0	243	18	Степень почернения = C	300	14	400
1,2	418	16	Степень почернения $> A$	590	28	470

Мы указывали уже в начале этой главы, что „метод ореолов“ является вторичным и поэтому при любых его усовершенствованиях не может претендовать на достаточно высокую точность. Процесс, на котором основан метод, — действие α -лучей на минерал — зависит от очень большого числа факторов; в течение же геологического времени могли произойти значительные перемены во внешних условиях.

Основными недостатками метода ореолов являются следующие:

1) Постоянство радиоактивного процесса несомненно, но отсюда еще не следует, что действие α -лучей на минерал в течение всего геологического периода было также постоянно. Если мы

представляем, что образование ореолов связано с действием α -лучей на атомы или ионы некоторых включенных в минерал элементов, то легко ожидать, что с течением времени эффективность действия α -лучей будет уменьшаться. В действительности при изучении ореолов наблюдается явление передержки, о котором мы говорили раньше. Выбор нормальных ореолов произволен и, несомненно, не отвечает действительности. Передержку легко обнаружить в ореоле благодаря значительному изменению его вида, но и в нормальных ореолах, безусловно, также может быть ряд изменений, которые мы не замечаем. Экспериментальное изучение почернения биотита показывает, что в начале почернение пропорционально ионизации, а затем скорость его падает¹.

2) Эталоны сравнения, изготовленные с помощью значительных количеств радиоэлементов, не соответствуют ореолам, образующимся в длительные геологические периоды. Кратковременное действие сильных радиоактивных препаратов не адекватно действию очень малых количеств радиоактивных веществ в течение значительного периода времени; оно может отличаться не только количественно, но и качественно. Для получения же эталонов с помощью малых количеств радиоактивного вещества требуется эксперимент, длительностью в миллионы лет.

3) На образование ореолов оказывает влияние сравнительно небольшое изменение температуры и давления, которое в геологические периоды возможно происходило. Гудден детально изучал влияние температуры на ореолы и нашел экспоненциальную зависимость степени окраски от температуры. Отсюда следует, что в течение геологического времени могло происходить изменение интенсивности окраски.

4) Трудно представить идеальную равномерность распределения в кристалле элемента, сообщающего окраску минералу, и поэтому в отдельных участках минерала α -частицы могут оказывать различный по силе эффект окраски.

5) При образовании ореолов могут играть большую роль выщелачиваемость радиоэлементов и эманирование. Влияние эманирования на образование ореолов наблюдалось для биотитов и плавикового шпата. Ранее мы указывали, что эманлирующая способность некоторых радиоактивных минералов может достигать очень большой величины. Распределения же эманации вдоль трещинок или капилляров в очень незначительном объеме (размеры ореолов составляют лишь десятки микрон) легко можно ожидать даже для минералов плохо эманлирующих. Количественно же оценить роль эманирования в процессе образования ореола не представляется возможным. Выщелачиваемость радиоэлементов также может оказать очень большое влияние на образование ореолов. Помимо того, что выщелачиваемость отдельных радиоэлементов может нарушить радиоактивное равновесие, трудно ожидать наличия всех радиоэлементов, сконцентрированных в одной точке (ядре). При рассмотрении явления выщелачиваемости мы видели, что подвижность в минерале продуктов распада урана или тория может быть значительной, и поэтому

вряд ли правильно исходить из предположения, что ядро ореола всегда является точкой. Несомненно, в ряде случаев имеется размазанное положение радиоэлементов по всему ореолу. Интересным фактом является обнаруженный Гирши ореол вокруг циркона, радиус которого был 54 μ . Очень вероятно, что в данном случае мы имеем влияние одного из указанных факторов на образование ореола столь больших размеров.

6) Определение радиоактивности ядра встречает очень большие экспериментальные затруднения. Хорошие, нормальные ореолы наблюдаются как раз при малых размерах ядра и, следовательно, при очень малой его активности. Принятое Рёзерфордом и Джолли процентное содержание урана в цирконе для вычисления возраста, безусловно, является произвольным и может значительно отличаться от истинного значения. Кроме того, в большинстве минералов одновременно присутствуют уран и торий. В этом случае в особенности трудно определить активность ядра.

7) Нормальные ореолы встречаются сравнительно редко, и потому этот метод вряд ли может иметь очень широкое применение.

Второй метод. В последнее время (1934 г.) Гендерсон⁹ предложил новый метод определения возраста пород по ореолам. В основу метода Гендерсон положил различную интенсивность излучения актиниевого ряда, в зависимости от возраста минерала или породы. Достаточно найти значение отношения какого-либо члена актиниевого ряда к члену уранового ряда, например, $\frac{AcC}{RaC'}$, и возраст может быть определен. С аналогичным „первичным методом“ мы познакомились при рассмотрении определения возраста по отношению $\frac{AcD}{RaG}$. Пусть N_1 и N_2 — количества атомов U и AcU , существующие в настоящий момент; n_1 и n_2 — количества атомов RaC' и AcC , образовавшиеся в течение времени t , а λ_1 и λ_2 — константы распада U и AcU . Тогда $n_1 = N_1(e^{\lambda_1 t} - 1)$ и $n_2 = N_2(e^{\lambda_2 t} - 1)$.

Отношение числа распадающихся атомов AcU и U в настоящее время нам известно, обозначим значение его $(\lambda_2 N_2 / \lambda_1 N_1)$ через B . Тогда

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\lambda_1 B (e^{\lambda_2 t} - 1)}{\lambda_2 (e^{\lambda_1 t} - 1)} \quad (46)$$

Так как величины B , λ_1 и λ_2 известны, то достаточно знать значение отношения $\frac{n_2}{n_1}$, и t может быть найдено. Это уравнение легче всего решается графически по кривой Гроссе зависимости $\frac{n_2}{n_1}$ от t (см. стр. 98). Из этой кривой следует, что метод применим лишь к минералам, возраст которых более 400 миллионов лет. Для более молодых минералов отношение n_2/n_1 асимптотически приближается к величине B .

Отношение n_2/n_1 можно определить по интенсивностям окра-
сок, обусловленным действием α -лучей RaC' и AcC, но непо-
средственно их измерить не удастся, так как дальности пробега
короткоживущих продуктов распада урана и актиноурана отли-
чаются незначительно друг от друга. Поэтому Гендерсон экспери-
ментально определяет значение отношения подъемов на иониза-
ционных кривых $\frac{AcC + An}{AcA + RaC'}$, построенных при предположении, что
каждому испусканию одной α -частицы актиниевым рядом соответ-
ствует 7, 9, 20 α -частиц уранового ряда.

На основании полученных соотношений между $\frac{AcC + An}{AcA + RaC'}$
и $\frac{AcC}{RaC'}$ (2,89; 3,06; 2,85) Гендерсон принял для практических рас-
четов значение, равное трем. Поэтому при практическом опреде-
лении возраста достаточно определить соотношение $\frac{AcC + An}{AcA + RaC'}$
чтобы найти значение $\frac{AcC}{RaC'}$.

Метод был применен к определению возраста трех биотитов.
При расчетах B принималось равным 0,04, а $T_{AcU} = 4 \times 10^8$
лет. В таблице 54 приведены полученные Гендерсоном ре-
зультаты.

Таблица 54
Результаты определений возраста по методу Гендерсона

Название минерала	Число микрофото- грамм	Среднее значение для отношения	Отклоне- ние от среднего в %	Среднее значение AcC/RaC'	Возраст по кривой Гросса в млн. лет
		$\frac{AcC + An}{AcA + RaC'}$			
1. Биотит (Renfrew)	16	0,240	15,4	0,080	800
2. Биотит (Murray Bay)	2	0,228	11,0	0,076	750
3. Биотит (Mt. Apatite)	1	0,117	—	0,039	400

Наиболее отчетливые результаты были получены для первого
биотита. Вычисленный возраст находится в согласии с данными,
полученными свинцовым методом. По определениям Эльсворта и
Осборна уранинит из Murray Bay содержит: Pb = 10,84%; U =
= 73,08%; Th = 0,0880%; отсюда возраст получается равным 1070
миллионов лет. К тому же Кер-Лаусон указал, что ореолы обна-
ружены во вторичных образованиях, которые, следовательно,
должны быть моложе уранинита. Возраст второго биотита вычи-
слен лишь на основании двух микрофотограмм и равен 750 мил-
лионов лет. По геологическим данным возраст этих пород относится
к до-кембрию. В третьем же биотите очень редко встречались
нормальные ореолы, и определение возраста произведено по одной

микрофотограмме. Вычисленный возраст менее 400 миллионов лет показывает, что эта порода молодая. Полученные данные находятся в согласии с геологическими предположениями, что возраст породы относится к девону.*

Критика второго метода. Метод определения возраста по ореолам, предложенный Гендерсоном, в отличие от ранее описанного, лишен ряда существенных ошибок. Прежде всего в примененном Гендерсоном методе исключена необходимость определения содержания активного начала в ядре и сравнения с эталоном. Как мы указывали ранее, именно эти ошибки, главным образом, лишают достоверности первый „метод ореолов“. Но, несмотря на это, метод Гендерсона вряд ли может дать достаточно достоверные результаты, так как в основу его положен также вторичный процесс. Несмотря на то, что мы сравниваем интенсивности окрасок колец, образованных в одном и том же минерале при всех прочих равных условиях, у нас не может быть уверенности, что интенсивности окрасок, производимых различными α -излучателями, будут находиться в полном соответствии между собой. Легко представить, что минерал, в котором образуются ореолы, не идеально однороден, и тогда наше заключение о сравнительной интенсивности колец окажется неправильным. Кроме того, безусловно, оказывает влияние ряд факторов, приводящих к нарушению равновесия (эманирование, выщелачиваемость).

Если мы обратимся к результатам, полученным этим методом, то также заметим ряд его недостатков. Точность определения возраста очень невелика. При определении возраста биотита (Renfrew) максимальные отклонения результатов, полученных при

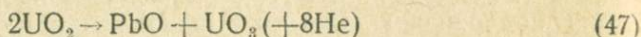
определении величины $\frac{AcC}{RaC}$ по ореолам одного и того же месторождения, доходили почти до 100%. В большинстве же случаев определения приходится производить по небольшому числу ореолов, и в этом случае ошибка может достигать очень большой величины. Из трех исследованных месторождений лишь для одного было найдено достаточное количество образцов с нормальными ореолами.

Все же нужно отметить, что результаты, полученные Гендерсоном по ореолам, впервые находятся более или менее в согласии с данными, полученными свинцовым методом. Возраст породы (800 миллионов лет), полученный Гендерсоном для одного из биотитов, является максимальным из имеющихся определений по ореолам.

Метод Гендерсона не может претендовать на большую достоверность, но вместе с тем в отдельных случаях сможет оказаться полезным, и дальнейшая разработка его может представить интерес.

* После составления этой монографии появилась работа Гендерсона, Муската и Крауфорда¹⁰, в которой исследованы ореолы, образованные радиоэлементами ториевого ряда. Размеры колец точно совпадают с данными других авторов и остаются постоянными при различных возрастах биотита.

Как указывалось ранее, при радиоактивном превращении урана, входящего в соединение UO_2 , в радон, благодаря инертности последнего, освобождаются два атома кислорода, один из которых окисляет молекулы UO_2 в UO_3 , а другой окисляет свинец до PbO . Схематически этот процесс самоокисления можно представить следующим образом:



Определение возраста можно произвести на основании полученных аналитических данных о содержании в минерале UO_2 , UO_3 и PbO .

Первый способ. На основании определения UO_3 и UO_2 в минерале можно рассчитать количество урана, которое находилось в минерале в момент его образования. Оно будет $UO_2 + 2UO_3$. С другой стороны, анализ дает содержание урана в минерале в настоящее время ($UO_2 + UO_3$). Из отношения:

$$\frac{\text{количество урана в минерале в настоящее время}}{\text{исходное количество урана в минерале}} = \frac{U_t}{U_0}$$

может быть вычислен возраст по самой обычной формуле

$$U_t = U_0 e^{-\lambda t}$$

Второй способ. В данном случае мы будем исходить из найденных в минерале количеств UO_2 и PbO .

Первоначально существовавший уран определяется суммой $UO_2 + 2PbO$. Наличное количество урана мы знаем на основании анализа. Следовательно мы опять получаем возможность установить соотношение U_t/U_0 и отсюда вычислить возраст.

Третий способ. Весь кислород, связанный в уранините с ураном и свинцом, при отсутствии химических окислительных процессов соответствует первоначальному количеству урана в соединении UO_2 . Отсюда можно определить исходное количество урана. Имеющееся же в настоящее время количество урана также известно из анализа. На основании этих данных может быть определен возраст.

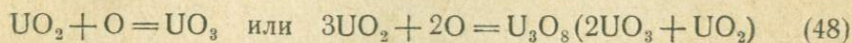
Кислородный метод предложен Леном и был применен при определении возраста уранинита из Уильберфорса. Само явление самоокисления было впервые отмечено Эльсвортом¹¹ и почти одновременно Киршем¹².

Этот метод заключает в себе много гипотез, часть которых лишена экспериментальных и эмпирических оснований.

1) Вопрос о форме соединений первоначально существовавшего урана в минералах группы уранинита в настоящее время приобрел некоторую ясность, но нельзя считать его окончательно решенным. Рентгеновские анализы ThO_2 , UO_2 , PbO_2 , торианита, брегггерита и клевета, произведенные Гольдшмидтом и Томасеном,

показывают во всех случаях одну и ту же решетку, и на этом основании можно считать, что уран первоначально входил в эти минералы в виде UO_2 . Кроме того, некоторым подтверждением в пользу первоначального существования UO_2 могут явиться указания Хелмса об условиях образования уранинитов. Холмс считает, что, поскольку уранинит, согласно работам Эльсворта, в пегматитовых жилах ассоциируется с углеродистым минералом (тухолит), постольку среда при образовании уранинитов была восстановительной и, следовательно, должен был образовываться UO_2 .

2) Процесс самоокисления, представленный уравнением 47, является наиболее вероятным, но существует и другое представление. Эльсворт¹¹ считает, что окисление происходит по схеме:



По мере увеличения возраста образуется большее количество урана в соединении UO_3 и освобождающийся при распаде урана кислород окисляет свинец.

Свинец, согласно Эльсворту, в молодых минералах должен быть в виде металла. В канадских уранинитах он обнаружил следы металлического свинца. Поэтому Эльсворт считает, что определение металлического свинца, образующегося благодаря „самоокислению“, можно использовать для проверки результатов определения возраста.

Представления Эльсворта подверглись некоторой критике. Кирш¹² считает, что в условиях ненарушенной кристаллической решетки трудно говорить о связи кислородного атома с тем или другим катионом, и соединения UO_2 , UO_3 , PbO в кристаллической решетке не существуют.

В конечном же счете весь процесс следует представить по уравнению $2UO_2 = UO_3 + PbO$. На основании изложенного, можно считать, что принятый нами процесс является наиболее вероятным.

3) Кислородный метод предполагает отсутствие каких-либо других окислительных процессов кроме радиоактивных, что противоречит имеющимся аналитическим данным. В качестве примера приведем результаты анализов К. А. Ненадкевича¹³ уранинитов (Сев. Карелия).

Таблица 55
Значение отношений UO_3/UO_2 в уранинитах

	UO_3	UO_2	UO_3/UO_2
Уранинит Синяя Пала	36,94	34,49	1,05
„ Шар Озеро	54,59	27,00	2,02
„ Панфилова Варака	59,89	6,15	9,7
„ „ „	63,36	нет	—

Из таблицы 55 мы видим, что значение отношения UO_3/UO_2 в уранинитах одного и того же возраста колеблется от единицы до „бесконечности“. Такие колебания являются большей частью

правилом, а не исключением, и отсюда мы должны заключить, что обычно протекающие окислительные процессы могут превосходить окисление, происходящее благодаря распаду урана.

4. При наличии в минерале нескольких элементов, способных окисляться, кислородный метод неприменим. Практически, этот метод приложим только к уранинитам.

5. При значительном содержании в минерале тория вычисление возраста осложняется, так как в этом случае необходимо учесть кислород, освобождающийся при распаде тория.

При вычислениях возраста уранинита по кислородному методу Лен¹⁴ пользовался представлением, по которому процесс самоокисления протекает по уравнению 48.

На основании найденных путем анализа количеств UO_3 и UO_2 легко узнать, сколько освобонилось атомов кислорода за время, протекшее с момента образования минерала, что соответствует количеству распавшихся атомов урана. С другой стороны, известно количество наличных атомов урана. Вычисление в этом случае производится по обычной формуле:

$$U_t = U_0 e^{-\lambda U t}, \text{ где } U_0 = 7,44 \cdot O(UO_3) + 7,44 \cdot O(UO_2).$$

В окончательном виде уравнение* напишется так:

$$\text{возраст в годах} = 1,44 \times 10^{10} \log_{10} \frac{1,5U(UO_3) + U(UO_2)}{U_t} \quad (49)$$

В. Г. Хлопин¹⁵ в основу вычислений положил схему, предложенную Киршем, которая является более вероятной, и предложил следующие уравнения:

$$\text{возраст в годах} = 1,44 \times 10^{10} \log_{10} \frac{2U(UO_3) + UO(UO_2)}{U_t} \quad (50)$$

$$\text{возраст в годах} = 1,44 \times 10^{10} \log_{10} \frac{7,44 \cdot O(UO_3 + UO_2 + PbO)}{U_t} \quad (51)$$

Большинство уранинитов кроме урана содержит торий. Кислородный метод, как указывалось ранее, приложим лишь при малом содержании тория. При наличии тория в минерале следует несколько видоизменить уравнения 50 и 51:

$$\text{возраст в годах} = 1,44 \times 10^{10} \log_{10} \frac{2U(UO_3) + U(UO_2) + 0,36 Th}{U_t + 0,36 Th} \quad (52)$$

$$\text{возраст в годах} = 1,44 \times 10^{10} \log_{10} \frac{7,44 \cdot O(UO_3 + UO_2 + PbO) + 0,36 Th}{U_t + 0,36 Th} \quad (53)$$

Произведенное Хлопиным сравнение двух способов вычисления показывает, что хорошие результаты, совпадающие с данными свинцового метода, получаются лишь для хорошо сохранившихся образцов.

* Формула Лена, исправленная Хлопиным.

Ураниниты Хита-остров по сравнению с другими содержат малые количества UO_3 и потому могут считаться наиболее сохранившимися. Совпадающие результаты с данными свинцового метода получаются при вычислении возраста по формулам Хлопина, что указывает на большую вероятность схемы процесса самоокисления Кирша, а не Эльсворта.

Таблица 56
Возраст уранинитов по кислородному методу

	Уранинит Уильберфорс	Уранинит Хита-остров	Уранинит Черная Салма
UO_2	39,10	45,83	35,58
UO_3	32,40	27,99	35,11
PbO	10,95	0,10	—
ThO ₂	10,60	20,24	19,54
Возраст по свинцовому методу	1070×10^6 лет	1866×10^6 лет	1857×10^6 лет
Возраст по кислородному методу:			
по Лену	1268×10^6 лет		
по Лену (48)	1182×10^6 "	1031×10^6 лет	1301×10^6 лет
по Хлопину (50)	2176×10^6 "	1897×10^6 "	2377×10^6 "
по Хлопину (52)	1639×10^6 "	1888×10^6 "	2090×10^6 "

Кислородный метод не может иметь большого самостоятельного значения при определении возраста. В тех же случаях, когда получаются совпадающие результаты по кислородному и свинцовому методам, имеется лишнее подтверждение правильности определенного возраста и хорошей сохранности исследованного образца.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ V

1. G. H. Henderson and L. G. Turnbull, Proc. Roy. Soc., A, **145**, № 855, 586 (1934).
2. B. Gudden, Pleochroitische Höfe, Diss. Göttingen (1919).
3. S. Lind, The Chemical Effects of alpha Particles and Electrons (1928), American Chem. Soc. Monograph Series. В русском переводе см. Тейлор, Физическая Химия, статья Линда.
4. J. H. Poole, Phil. Mag., **5**, 132 (1928); Phil. Mag., **5**, 444 (1928).
5. D. E. Kerr-Lawson, Univ. of Toronto, Geol. Studies, № 24, 54—71 (1927); Univ. of Toronto, Geol. Studies, № 27, 15—27 (1928).
6. G. H. Henderson and S. Bateson, Proc. Roy. Soc., A, **145**, № 855, 565 (1934).
7. H. Jedrzejowski, C. R., **186**, 135 (1928).
8. J. Joly and E. Rutherford, Phil. Mag., **25**, 644 (1913).
9. G. H. Henderson, Proc. Roy. Soc., A, **145**, № 855, 591 (1934).
10. G. H. Henderson, C. M. Mushkat and D. D. Crawford, Proc. Roy. Soc., A, **158**, 199 (1937).
11. H. V. Ellsworth, Am. Journ. Sci. (5) **9**, 127 (1925).
12. G. Kirsch, Radioaktivität und Geologie, Leipzig, 1928.
13. К. А. Ненадкевич, Доклады АН СССР, **20**, 767 (1926).
14. А. С. Лане, Am. Miner., **19**, № 1 (1934).
15. В. Г. Хлопин, Изв. Ак. Наук 1938 г.

Полную сводку результатов определения возраста пород по ореолам до 1931 г. см. A. Holmes, Nat. Reas. Council № 80, 154 (1931).

ДРУГИЕ СЛУЧАИ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРОВ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ

Все ранее рассмотренные нами методы были основаны на изучении распада урана, тория и актиноурана при наличии радиоактивного равновесия в их рядах и позволяли определять возраст достаточно древних пород. Этим не ограничивается роль радиоэлементов, как индикаторов геологического времени. Каждый радиоэлемент является своеобразными „часами“, и по его содержанию в природных образованиях можно судить об их возрасте или о скорости их образования. Основным ограничением использования всех радиоэлементов в качестве индикаторов времени является присущая большинству из них малая продолжительность жизни, которая недостаточна для определения возраста лишь очень молодых образований. Кроме того, вероятно, удастся использовать для целей определения возраста одиночно стоящие радиоэлементы, распад которых протекает очень медленно (калий, рубидий, самарий). По этому пути исследований пошли недавно, и многие возможности применения радиоэлементов, как индикаторов времени, еще не использованы. Опубликованные методы еще недостаточно разработаны и обладают сравнительно небольшой точностью, но и в таком виде они могут представить большой интерес. Ниже приводятся экспериментально проверенные случаи применения радиоэлементов для определения возраста молодых геологических образований.

Общее положение

Если в природном образовании находится какой-либо радиоэлемент без своего материнского вещества, то верхним пределом возраста является продолжительность жизни содержащегося в нем радиоэлемента.

Как известно, теоретически распад любого радиоэлемента полностью происходит через бесконечно большой срок времени. Практически же обычно считают данное количество радиоэлемента распавшимся через время, равное периоду полураспада, умноженному на десять ($T \times 10$). При этом остается лишь 0,1% первоначального его количества, которое в некоторых случаях может оказаться еще недостаточно малым, и поэтому иногда следует период полураспада умножить на сто и более. По прошествии времени, равного $T \times 100$, остается 0,0001% первоначально существовавшего количества радиоэлемента. Выбор того или иного способа вычисления зависит от предполагаемого первоначального количества радиоэлемента и найденного в настоящее время. Например, при содержании в минерале 10^{-12} г Ra в зависимости от того, было ли в нем первоначально 10^{-9} г Ra или 10^{-6} г Ra, — максимальный возраст минерала будет соответственно 15800 лет или 158 000 лет.

Значительно более убедительным являются вычисления возраста по сравнительно короткоживущим радиоэлементам. Например, период полураспада M_sThI составляет всего лишь 6,7 года, и, следовательно, даже $T \times 1000$ равно лишь 6700 лет. Во многих же случаях даже такие ориентировочные результаты представляют интерес.

Определение возраста минералов по соотношению материнского вещества и долгоживущего продукта его распада при отсутствии радиоактивного равновесия

Радиоактивное равновесие в урановом ряду наступает через 10^6 лет. Если какой-либо минерал имеет возраст менее 10^6 лет, то можно определить его возраст по соотношению урана и долгоживущего продукта его распада. Этот метод был применен к определению возраста вторичных минералов. Произведенные Серуан и Мюге¹ определения возраста португальских отенитов и Хлопиным² — возраста тьямунита были основаны на определении соотношения Ra/U в исследуемых минералах. Метод вычисления возраста основан на следующем: если радий не находится в радиоактивном равновесии с ураном, то это объясняется недостаточностью протекшего времени с момента образования минерала. На основании теории распада легко рассчитать время, необходимое для образования найденного количества радия. При расчете необходимо принять во внимание присутствие долгоживущего материнского радиоэлемента — иония. Серуан и Мюге в своих расчетах не учитывали иония, и возраст, полученный этими авторами для отенитов, составлял менее 2000 лет. Впоследствии Коваржик³ указал на неправильность расчета и при учете иония получил возраст для этих отенитов порядка 50 000 лет. Формула, предложенная Коваржицом для данного случая, имеет следующий вид:

$$\frac{Ra}{U} = 1,304 \times 10^{-7} \cdot [2,608 - 2,668 \cdot e^{-9,33 \times 10^{-6} \cdot t} + 0,060 \cdot e^{-4,11 \times 10^{-4} \cdot t}] \quad (54)$$

В таблице 57 (стр. 152) приведены вычисленные Коваржицом значения возраста в зависимости от величины соотношения Ra/U .

Критика метода. Прежде всего следует учесть, что мы имеем дело со вторичными минералами, которые легко подвергаются воздействию природных вод. Как указывалось ранее, выщелачиваемость радия обычно происходит в большей мере, чем урана, и поэтому в природных условиях может иметь место нарушение радиоактивного равновесия⁵. Радиохимический анализ вторичных урановых минералов показывает, что в отдельных минералах одного и того же месторождения наблюдается различное соотношение между радием и ураном.

Нарастание радия из урана

t (в годах)	$\frac{10^{-7} z \text{ Ra}}{1 z \text{ U}}$	$\frac{\left(\frac{\text{Ra}}{\text{U}}\right)_t}{\left(\frac{\text{Ra}}{\text{U}}\right)_\infty}$ в %	t (в годах)	$\frac{10^{-7} z \text{ Ra}}{1 z \text{ U}}$	$\frac{\left(\frac{\text{Ra}}{\text{U}}\right)_t}{\left(\frac{\text{Ra}}{\text{U}}\right)_\infty}$ в %
0	0,0	0,0	70000	1,5903	46,76
100	0,00095	0,0028	80000	1,7514	51,50
500	0,00183	0,054	90000	1,8986	55,81
1000	0,0060	0,176	1×10^5	2,0323	59,76
2000	0,0205	0,604	2×10^5	2,8624	82,25
5000	0,0908	2,67	3×10^5	3,1891	93,77
8000	0,1752	5,15	4×10^5	3,3176	97,55
10000	0,2330	6,85	5×10^5	3,3681	99,036
15000	0,3763	11,07	6×10^5	3,3880	99,621
20000	0,5139	15,11	7×10^5	3,3958	99,851
30000	0,7714	22,68	8×10^5	3,3988	99,941
40000	1,0055	29,57	9×10^5	3,4000	99,977
50000	1,2188	35,84	10^6	3,4005	99,991
60000	1,4132	41,53	∞	3,4008	100

В таблице 58 приведены результаты⁵ анализов вторичных урановых минералов полученные мною совместно с Сегель, Смагиной-Старик и Родкевич. В минералах одного и того же состава, собранных на одном и том же месторождении, наблюдается большое отличие

Т а б л и ц а 58

Возраст вторичных урановых минералов, вычисленный на основании найденных значений Ra/U

Минерал	№ образца	Ra/U	Вычисленный возраст в годах
Торбернит	1	$9,65 \times 10^{-8}$	$3,84 \times 10^4$
"	2	$3,15 \times 10^{-7}$	$2,86 \times 10^5$
"	3	$1,90 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^3$
Отенит	1	$4,80 \times 10^{-8}$	$1,85 \times 10^4$
"	2	$6,40 \times 10^{-8}$	$2,45 \times 10^4$
Тюямунит	1	$1,16 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^4$
"	2	$2,40 \times 10^{-7}$	$1,34 \times 10^5$
Тюямунит(?)	1	$1,60 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^4$
"	2	$2,9 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^5$

в степени радиоактивного равновесия, и вычисленный по этим минералам возраст колеблется от 8 000 лет до 286 000 лет.

В. Г. Хлопин² указал, что для определения возраста вторичных минералов необходимо установить содержание в них долгоживущего материнского вещества радия—иония. Таким образом, мы имеем еще один способ определения возраста молодых минералов по отношению $\frac{I_0}{U}$.

Определения отношения $\frac{I_0}{U}$ во вторичных мине-

ралах, произведенные Марквальдом и Рёсселем⁴, а также мною совместно с Меликовой, показывают, что иония в минерале

меньше, чем это соответствует равновесию с ураном, но больше, чем радия.

Если судить о миграционной способности иония по его изотопам радиоторию и торию, то следует ожидать очень малой его выщелачиваемости из минералов (см. главу II).

Из минералов, содержащих торий, можно ожидать меньшей выщелачиваемости иония, чем урана, так как ионий, вероятно, входит в кристаллическую решетку на место расплавленного его изотопа — тория.

Во вторичных же урановых минералах торий отсутствует, и образующийся ионий, вероятно, не входит в кристаллическую решетку. Поэтому извлечение иония из минерала не связано с растворением. В этом случае можно ожидать большей выщелачиваемости иония, чем урана.

При определении отношения Io/U можно получить также уменьшенные значения для возраста минерала. Степень приближения полученных результатов к истинному значению трудно определить. Для окончательного решения этого вопроса надо изучить миграционную способность иония.

Таким образом, метод определения возраста молодых вторичных минералов, даже при дальнейшем его усовершенствовании, вряд ли может рассчитывать на большую достоверность. Возраст минерала, определенный по отношению Io/U , должен быть ближе к истинному, чем при определении Ra/U .

Значительно больший интерес представляет определение отношений Ra/U и Io/U в средних пробах вторичных руд, взятых из большого количества материала. Разумеется, и в данном случае отсутствие радиоактивного равновесия также может объясняться миграцией радия или иония, но вероятность этого незначительна.

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что радий легко адсорбируется породами нацело, и поэтому трудно ожидать смещения радиоактивного равновесия для всего месторождения. Размах миграции радия, повидимому, не превышает 0,5 метра.

При таком размере средней пробы всегда наблюдается радиоактивное равновесие, несмотря на то, что в минералах, штуфах и борзодовых пробах равновесие сильно смещено.

Определение возраста природных образований по одиночному радиоэлементу

Если возникновение природного образования происходит в течение времени, сравнимого с продолжительностью жизни какого-либо радиоэлемента, то по содержанию последнего в различных слоях этого образования можно судить о его возрасте. Непременным условием метода является отсутствие материнского вещества радиоэлемента, являющегося индикатором времени. Очевидно, все радиоэлементы с очень большой или очень малой продолжительностью жизни для целей таких определений не пригодны. Можно выбрать лишь ограниченное число радиоэлементов

со средней по величине продолжительностью жизни, на основании содержания которых можно судить о времени процесса возникновения данного образования.

Первую попытку такого определения сделал Л. М. Курбатов⁶. В качестве индикатора времени он взял радий, продолжительность жизни которого как раз удовлетворяет вышеупомянутым требованиям. Л. М. Курбатов произвел определение возраста двух образцов железо-марганцовых конкреций. Первый образец конкреций из Карского моря имел следующие размеры: ширина 80—90 мм; толщина 11,12 мм; вес 117,74 г; размер гальки: 12—30 мм; вес 12,77 г. Конкреция была разделена на три оболочки. Произведенный анализ отдельных оболочек показал постоянство химического состава.

Результаты определения радия см. в таблицах 59 и 60.

Т а б л и ц а 59

Содержание радия в различных оболочках первого образца

	Средняя ширина оболочки в мм	Содержание Ra	
		в $\% \times 10^{10}$	в $\%$ по отношению к содержанию в оболочке I
I. Внешняя оболочка . .	8	19,3	100
II. Средняя оболочка . .	10	12,1	62,7
III. Внутренняя оболочка .	14	3,1	16,1

Для расчета времени образования этих конкреций Л. М. Курбатов принимает, что первая оболочка является самой ранней. Тогда время, протекшее при образовании I—II оболочки, будет 1100 лет, а II—III оболочки 4200 лет. Суммарное время образования данной конкреции будет примерно 5300—5500 лет.

Т а б л и ц а 60

Содержание радия в различных оболочках второго образца

	Средняя ширина оболочки в мм	Вес в г	Содержание Ra	
			в $\% \times 10^{10}$	в $\%$ по отношению к содержанию в оболочке I
I. Внешняя оболочка	5	5,21	13,5	100,0
II. Внутренняя оболочка	25	4,64	8,6	63,7

Второй образец, время образования которого было определено Курбатовым, был из озера Укш (Карелия). Эта конкреция была поделена на две части. Содержание Ra во внешней и внутренней оболочках дано в таблице 60.

На основании этих данных время образования внешней оболочки составляет 1030 лет, а возраст конкреции — приблизительно 2000 лет.

Расчет минимального возраста образования очень прост. Мы принимаем для этого содержание радия во внешней оболочке за 100%, т. е. считаем, что количество радия во внешней оболочке не изменилось за протекшее время с момента образования конкреции. В виду того, что мы имеем радиоэлемент без его материнского вещества, для вычисления протекшего с момента образования конкреции времени достаточно знать скорость его распада. В рассмотренном нами случае требуется узнать, в течение какого времени останется 16,1% и 62,7% от первоначального количества радия. По формуле $Ra_t = Ra_0 e^{-\lambda t}$ мы легко находим значения для t (время).

В качестве других радиоэлементов, обладающих подходящей продолжительностью жизни для определения возраста молодых образований, можно указать на ионий ($8,3 \times 10^4$ лет), MsThI (6,7 лет); Pa (32 000 лет); Ac (13,4 года); RaD (22 года). Но необходимо учесть еще геохимические особенности этих элементов. Io, Pa и Ac очень мало мигрируют в природе, и поэтому очень трудно ожидать их соосаждения с каким-либо образованием. Кроме того, следует указать на методические трудности определения этих радиоэлементов. Остальные два элемента MsThI и RaD, безусловно, могут быть индикаторами времени при быстром образовании каких-либо отложений.

В основе вышеприведенных определений заключено утверждение, что 1) в течение всего протекшего времени концентрация радия в воде оставалась постоянной и 2) осаждение радия происходило во все время образования конкреций в равной мере. Оба положения можно считать вероятными, так как наблюдается большое постоянство химического состава конкреций в различных их частях. Но процесс осаждения радия с отложениями вероятнее всего имеет адсорбционный характер и потому может зависеть не только от химического состава отдельных слоев данного образования, но и от степени дисперсности осадка. Существенную ошибку может внести присутствие в этих конкрециях материнских веществ радия-иония или урана. Разрешение этого вопроса принципиально возможно, но представляет большие методические трудности. Обычно приходится иметь дело с очень небольшими количествами радия, а следовательно, возможные количества иония и урана также очень малы. Методы же определения этих элементов не настолько совершенны, чтобы позволить определять их нормальные содержания в природных образованиях. В настоящее время разрешение этого вопроса затруднено отсутствием аналитических данных.

Некоторую вероятность отсутствия иония и урана в конкрециях мы получаем при расчете их возраста при различных предположениях о содержащихся в них радиоэлементах. В случае наличия в конкрециях иония расчет их возраста должен производиться

на основании скорости распада иония. Тогда возраст этих конкреций будет значительно больше, чем ранее вычисленный, так как λ_{Io} меньше λ_{Ra} приблизительно в 50 раз. Получающийся в этом случае возраст конкреций очень велик и мало понятен с геологической точки зрения и поэтому делает мало вероятным предположение о наличии иония. В случае присутствия урана возраст конкреций будет значительно более принимаемого в настоящее время возраста земли. В приводимом Курбатовым примере во внутренней оболочке осталось всего лишь 16,1% радия, если принять его содержание во внешней оболочке за 100%. Если радий в конкреции находился в равновесии с ураном, то он распался со скоростью распада урана. В нашем случае во внутренней оболочке осталось 16,1% Ra и, следовательно, столько же урана. Легко рассчитать, что такой распад урана мог произойти в течение миллиардов лет. Поэтому на основании расчета, при различных предположениях возраста конкреций, мы можем с достаточной вероятностью считать, что иония и урана в них не содержится. В дальнейшем, вероятно, это подтвердится анализом.

В настоящее время мы не имеем достаточных данных, чтобы с уверенностью говорить о правильности таких определений возраста. Но, безусловно, работы в этом направлении представляют большой интерес и очень вероятно дают правильные представления о возрасте молодых природных образований.

Определение возраста воды по соотношению в ней MsThI и RdTh

Миграция изотопов тория в природных условиях очень незначительна, и обнаруживаемые в водах очень малые количества радиотория, вероятно, образовались из MsThI, выщелоченного из пород. Исходя из такого предположения, В. И. Баранов и И. Д. Курбатов⁷ вычислили верхний предел возраста Ухтинской воды, в которой по их данным содержится 4% RdTh от равновесного количества с MsThI. Вычисление возраста производилось на основании формулы образования RdTh из MsThI

$$R = \frac{M_0 \lambda_M}{\lambda_R - \lambda_M} (e^{-\lambda_M t} - e^{-\lambda_R t}) \quad (54)$$

где

R — число атомов RdTh, накопленное из начального числа атомов MsThI в течение промежутка времени t ,

λ_R — константа распада RdTh,

λ_M — константа распада MsThI,

t — время, протекшее от начального момента,

e — основание натуральных логарифмов.

На основании этого выражения легко определить t , которое в данном случае составляет 40 дней.

В дальнейшем В. И. Баранов⁸ привел соображения в подтверждение сделанного ранее предположения об образовании RdTh в воде лишь благодаря распаду MsThI. Измерения, произведенные

П. Л. Бобиным в 1930 г., показали, что содержание ThX в воде превышает более, чем в 10 раз, равновесное с RdTh и составляет около 60% от равновесного, имеющегося в воде MsThI. На основании этих данных В. И. Баранов считает, что соотношение радиоэлементов в воде определяется различной миграционной способностью, а не дальнейшими адсорбционными явлениями при движении воды.

При оценке метода, предложенного В. И. Барановым и И. Д. Курбатовым, существенным является вопрос о выщелачиваемости различных радиоэлементов. Прежде всего, мы не имеем полной уверенности, что выщелачиваемость изотопов происходит в равной мере. Благодаря различной продолжительности жизни радиоактивных изотопов не исключена возможность их разделения в природных условиях. Если представлять, что процесс выщелачиваемости происходит первоначально с поверхности, а в дальнейшем определяется скоростью диффузии радиоэлементов в минерале или породе, то можно представить различную выщелачиваемость таких радиоэлементов, как Ra, ThX и MsThI.

Полученный верхний предел для возраста воды находится в противоречии с найденным значительным содержанием ThX. В течение 40 дней весь ThX практически распадается нацело. Наоборот, присутствие 60% ThX указывает, что возраст воды не более 3—4 дней (период полураспада ThX). Значительно изменится картина, если мы допустим адсорбцию радиоэлементов из воды, что легко ожидать. Наконец, недостаточно ясным представляется происхождение RdTh в воде. Найденное небольшое количество радиотория в воде, возможно, объясняется его выщелачиваемостью из пород.

Предложенный В. И. Барановым и И. Д. Курбатовым метод представляет интерес, как попытка определения возраста совсем молодых геологических образований. Более детальный радиохимический анализ воды в совокупности с экспериментальными данными по выщелачиваемости радиоэлементов, вероятно, позволит получить вполне достоверные результаты.

Определение возраста оолитов по отношению в них $\frac{MsThI}{Ra}$

В. П. Савченко⁹ применил радиоактивный метод для определения возраста оолитов, основываясь на значительно большей скорости распада MsThI, чем Ra, вследствие чего отношение $\frac{MsThI}{Ra}$ в осадке со временем должно быстро уменьшаться. Для вычисления возраста необходимо также знать значение отношения $\frac{MsThI}{Ra}$ в воде. Переход Ra и MsThI в осадок происходит в той же пропорции, в какой они находятся в воде, так как они являются изотопами.

Расчет возраста упрощается тем, что T_{Ra} значительно больше T_{MsThI} , поэтому можно пренебречь распадом радия в течение вре-

мени, требующегося для полного распада MsThI . Количество радия можно принять постоянным. По отношению MsThI/Ra в воде можно вычислить первоначальное количество MsThI в осадке, так как для первоначальных отношений справедливо равенство:

$$\frac{\text{MsThI}_{\text{aq}}}{\text{Ra}_{\text{aq}}} = A = \frac{\text{MsThI}_{\text{в свежем осадке}}}{\text{Ra}_{\text{в осадке}}} \quad (55)$$

Зная значение A и содержание Ra в осадке, легко определить первоначальное количество MsThI в свежем осадке, которое будет равно

$$\text{MsThI}_{\text{в свежем осадке}} = A \text{Ra}_{\text{в осадке}} \quad (56)$$

На основании количества MsThI в осадке, найденного в настоящее время, можно вычислить возраст этого осадка по обычному закону распада радиоактивного вещества: $\text{MsThI}_t = \text{MsThI}_0 e^{-\lambda t}$.

Экспериментальное определение MsThI производится непосредственно, а косвенным путем по радиоторию.

Данные содержания Ra и MsThI Савченко взял из работы Комлева и Чердынцева.

Т а б л и ц а 61
Содержание Ra и MsThI в водах

	Ra_{aq}	MsThI_{aq}	A
Скв. Азн. № 1	$7,5 \times 10^{-11}$	$2,06 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^6$
Скв. б. К-ч-Т № 2	$5,6 \times 10^{-11}$	$2,30 \times 10^{-4}$	$4,11 \times 10^6$
Дузлакский источник . .	$4,5 \times 10^{-11}$	$0,86 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^6$

Результаты определений Ra и MsThI в осадке приведены в таблице 62.

Т а б л и ц а 62
Найденный возраст оолитов

	Ra в ‰	RaTh в ‰	A	t в годах
Оолиты скв. Азн. № 1	$4,0 \times 10^{-10}$	$6,28 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^6$	$\sim 5,0$
Оолиты скв. бывш. К-ч-Т № 2	$4,0 \times 10^{-10}$	$6,08 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^6$	$\sim 6,0$
Оолиты скв. б Ноб. № 9	$8,46 \times 10^{-10}$	$2,70 \times 10^{-4}$	$4,11 \times 10^6$	28,1
Старый травертин . .	$2,18 \times 10^{-10}$	$0,90 \times 10^{-4}$	$4,11 \times 10^6$	25,6
Дузлакск. источник . .	$7,32 \times 10^{-10}$	$0,30 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^6$	50,0

На основании этих данных В. П. Савченко считает доказанным образование оолитов на поверхности и отвергает предположение о выносе их из глубины.

Методы, основанные на распаде калия, рубидия и самария

В виду того, что процесс распада калия ранее представляли протекающим по уравнению $^{41}\text{K} \rightarrow ^{41}\text{Ca} + \beta$, Холмс предложил на иоркском съезде Британской ассоциации изучить накопление кальция с атомным весом 41 в породах и минералах. Такие работы были проведены в сотрудничестве с Эллисоном, который определил ^{41}Ca почти в ста анализированных веществах¹⁰.

Астон¹¹ на основании изучения изотопического состава кальция, выделенного из минералов, богатых калием, пришел к заключению, что реакция $^{41}\text{K} \rightarrow ^{41}\text{Ca} + \beta$ не происходит, и процесс распада калия протекает иным путем. В настоящее время, как указывалось ранее, можно считать доказанным¹² представление Гевеши о том, что радиоактивным изотопом калия является ^{40}K . Следовательно, пока калиевый метод в том виде, в каком он был предложен, не может быть применен.

Окончательное решение вопроса об активности рубидия дали О. Ган, Ф. Штрассман и Е. Валлинг¹³ и Маттаух¹⁴. Ган и сотрудники выделили 250 мг углекислого стронция из 1 кг канадской слюды с содержанием 2—3% Rb. Полученный стронций, исследованный масс-спектрографически Маттаухом, оказался почти чистым изотопом ^{87}Sr . Поэтому можно считать доказанным, что β -активность рубидия вызвана процессом $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + e$.

Геологический возраст слюды составляет $0,5 \times 10^9 - 1 \times 10^9$ лет. На основании этих данных был вычислен период полураспада рубидия.

Не исключена возможность что в дальнейшем удастся решать обратную задачу: зная точное значение T_{Rb} , определять возраст минералов и пород по содержанию в них рубидия.

В отношении самария вопрос еще не ясен.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VI

1. A. Miguët et J. Segrin, C. R., **171**, 1005 (1920).
2. В. Хлопин, Доклады А. Н., стр. 73 (1925); стр. 178 (1926).
3. A. Kovarik, The Age of the Earth, Bull. of the Nat. Research Council, № 80 (1931).
4. Marckwald und Russell, Jahrb. Rad. u. El., **8**, 457 (1911).
5. И. Старик, Сборник Академии Наук „Академику В. И. Вернадскому“ стр. 452 (1936).—I. Starik, Report of XVI Intern. Geol. Cong. Washington, p. 217. (1933).
6. L. Kurbatov, Nature, **137**, 949 (1936).
7. В. Баранов и И. Курбатов, Труды Гос. Радиов. Инст., т. II, стр. 139 (1933).
8. В. Баранов, Труды Гос. Радиов. Инст., т. II, стр. 155 (1933).
9. В. И. Савченко, Диссертация.
10. Отчет комитета по измерению геологического времени, Проблемы Советской Геологии № 11, стр. 1065 (1935); Report of the Committee on the Measurements of Geologic Time, Nature, **135**, 402 (1935).
11. F. W. Aston, Nature, **133**, 869 (1934).
12. A. R. Brewer, Phys. Rev., **48**, 640 (1935); Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 365 (1936).—A. O. Nier, Phys. Rev., **50**, 1410 (1936); **48**, 283 (1935).—W. Smythe and A. Hemmendinger, Phys. Rev., **51**, 178 (1937).
13. O. Hahn, F. Strassmann u. E. Walling, Naturwiss. **189**, 12 (1937).
14. J. Mattauich, Naturwiss. **189**, 12 (1937).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАДИОАКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ

При сравнительной оценке существующих радиоактивных методов я коснусь лишь тех из них, которые позволяют определять длительные геологические периоды. Определения радиоактивными методами возраста молодых образований не могут быть в полной мере оценены, так как накопленный экспериментальный материал очень ограничен. Недостатки каждого радиоактивного метода были указаны в соответствующей главе. Ошибки радиоактивных методов связаны, главным образом, с протекающими вторичными процессами. Для каждого метода эти ошибки особые. Метод ореолов и кислородный метод, как указывалось ранее, являются вторичными, и поэтому достоверность их совершенно иная, чем первичных методов.

Представления о пригодности гелиевого и свинцового методов со временем менялись. В течение длительного времени существовало представление о непригодности гелиевого метода. Это утверждение было основано на результатах, полученных при определении возраста минералов. Последующими же работами установлено, что в ряде случаев определение гелиевым методом возраста по минералам и непосредственно по породам показывает правильные результаты и, следовательно, может с успехом применяться. Свинцовый метод, наоборот, хорошо зарекомендовал себя при определении возраста минералов. Определение свинцовым методом по породам пока еще недостаточно разработано.

На основании имеющегося экспериментального материала свинцовый метод можно считать более надежным, чем гелиевый. Ошибка свинцового метода, связанная с наличием обыкновенного свинца, не достигает очень большой величины и в ряде случаев может быть уменьшена путем изотопического анализа выделенного свинца. В гелиевом же методе мы сталкиваемся с весьма распространенным явлением — улетучиваемостью гелия, оценить которое не представляется возможным. Количество объектов, подходящих для определения возраста гелиевым методом, ограничено несмотря на то, что имеется возможность использовать с этой целью не только минералы, но и породы.

Урри указывает на то, что гелиевый метод требует соблюдения меньшего количества условий, чем свинцовый метод. Надежность метода определяется числом „условий“, а их выполнимостью, и в этом отношении, по всей вероятности, следует отдать предпочтение свинцовому методу.

Достоверные результаты при определении возраста получаются при применении обоих методов на хорошо сохранных образцах. Определение же изотопического состава выделенного свинца позволяет также сделать вычисления возраста по отношениям $\frac{RaG}{U}$, $\frac{ThD}{Th}$ и $\frac{AcD}{RaG}$, и схождение всех результатов дает гарантию

в их правильности. В большинстве случаев определения возраста произведены одним каким-либо методом. В последнее время производящиеся определения изотопического состава выделенного свинца позволяют одновременно применить другие методы вычисления возраста. Наиболее полно и детально изучен уранинит из Уильберфорса. Лен¹ приводит результаты определения возраста уранинита из Уильберфорса, полученные пятью различными методами; не произведено лишь определение возраста методом ореолов.

Т а б л и ц а 63

Возраст уранинита из Уильберфорса, полученный различными методами

М е т о д		Возраст в млн. лет	Аналитик
Свинцовый	$\frac{Pb}{U + kTh}$	1092 1142 1178	Тод ¹ Эльсворт ¹ Уэлс ¹
	$\frac{RaG}{U}$	1075	По данным изотопического состава Астона ¹
	$\frac{ThD}{Th}$	1020	То же
	$\frac{AcD}{AcU}$	1073	То же
Гелиевый	$\frac{He}{U + kTh}$	166,8	Беннет ¹
Кислородный		1268	
		304	
		2460	
		1785	

Приведенные в таблице 63 результаты, за исключением полученных гелиевым и кислородным методами, сходятся между собою.

При подтверждении результатов по двум или нескольким минералам можно быть окончательно уверенным в достоверности полученного значения для возраста.

Сравнение гелиевого и свинцового методов лучше всего произвести на основании имеющихся шкал времени, в которых использованы наиболее достоверные данные.

Шкала геологического времени. Принятая в 1931 г. Американским Комитетом по измерению геологического времени шкала² включает в себя результаты, полученные исключительно свинцовым методом. Для всех минералов, приведенных в таблице 64, определены атомные веса выделенных из них свинцов. В этой шкале не имеется ни одного результата, полученного гелиевым методом.

Т а б л и ц а 64

Шкала геологического времени (1931 г.)

Геологический возраст	Минерал	Месторождения	Возраст в млн. лет	
			$T_U = 4,56 \times 10^9$	$T_{Th} = 1,65 \times 10^{10}$
Палеозой; девон или каменноугольный	Торит	Бревик, Норвегия	224	310
Поздний кембрий	Кольм	Швеция	450	
Докембрий	Брёггерит	Норвегия	915	910
Докембрий	Клевент	Норвегия Aust-Agder Arendal	967	964
Докембрий	Клевент	Норвегия Såtersdalen	986	965
Докембрий	Уранинит	Ю. Дакота	1465	1462
Докембрий	Уранинит	Синяя Пала, Карелия	1852	1852

В последующей сводке данных того же самого Комитета по измерению геологического времени (1935 г.) имеются результаты, полученные Урри гелиевым методом, но число их ограничено (табл. 65).

Т а б л и ц а 65

Шкала геологического времени Американского Комитета по измерению геологического времени³ (1935)

Геологический возраст	Материал и местность	Исследователи	Возраст в млн. лет
Триасовый	Базальт, Нью Хэви	В. Д. Урри	170
Пермский	Урановая смоляная руда, Вельзендорф	Ф. Гехт и Эдит Крупа	205
Пермский	Торит, Ландгезундфьорд	А. Гроссе	226
Девонский	Уранинит, Гластонбери	К. Н. Феннер	296
Позднеордовичский	Уранинит, Фитбург	Ф. Гехт и Эдит Крупа	336
Позднекембрийский	Кольм, Швеция	У. Р. Беннет	444
Кьюиниуэнский	Базальт, Калумет и Гекла	В. Д. Урри	302—610
Довитватфандский	Уранинит, Гордония	А. Холмс и Ф. Гехт	925
Лаврентьевский	Уранинит, Квебек	Х. В. Эльсворт	1040
Долаврентьевский	Урановая смоляная руда, Б. Медвежье Озеро	Дж. П. Марбл	1260
	Монацит, Манитоба	Эдит Крупа	1725

Холмс⁴ приводит шкалу времени по результатам определения возраста свинца гелиевым и свинцовым методами (табл. 66).

В этой шкале имеется уже большее число определений возраста, полученных гелиевым методом. Наконец в 1936 г. были опубликованы две шкалы времени (Урри и Холмс) исключительно

Шкала геологического времени по Холмсу (1935 г.)

Геологический период	Минерал	Месторождение	Возраст в млн. лет по	
			свинц. способу	гелиев. способу
Миоценовый	Уранинит	Мексика	35	—
Третичный	Браннерит	Идахо	38	—
	Толейт	Кливленд, Дайк, Дюрхем	—	28
Эоценовый	Базальт	Деккан, Индия	—	37
Поздний меловой	Кимберлит	Трансвааль	—	58
	Урановая смоляная руда	Колорадо	60	—
Поздний юрский	Ишикаванит	Япония	128	—
Триассовый	Долерит	Коннектикут	—	170
Ранний пермский	Урановая смоляная руда	Бавария	205	—
Близкий к каменноугольному	Долерит	Уин Сил, Вестморленд	—	196
Верхний девонский	Уранинит	Портленд	283	—
	Монацит		Коннектикут	278
Поздний ордовический	Уранинит	Фичбург, Масс	370	—
	Циртолит	Бедфорд, Нью-Йорк	380	—
	Уранинит	Коннектикут	380	—
Верхний кембрийский	Кольм	Швеция	455	—
Поздний докембрийский	Базальт	Гвалиор, Индия	—	500
		Кивинаван, высший озерный пласт	—	580
Поздний докембрийский	Урановая смоляная руда	Катанга	600	—

на основании результатов, полученных гелиевым методом. Шкала времени Урри уже была приведена на стр. 130, поэтому здесь приводится лишь шкала Холмса⁵ (табл. 67).

Т а б л и ц а 67

Шкала геологического времени по Холмсу⁵ (1936)

Исследователь	Геологический период	Материал	Месторождение	$\frac{8,8 \text{ He}}{\text{U} + 0,27\text{Th}} \times 10^6 \text{ лет}$
Бурксер, Капустин и Потапов	Верхний миоцен	Глина	Одесса	15
Урри	Миоцен	Базальт	Колумбия США	
	Третичный	Толейт	Кливленд	18
Дюбей и Холмс	Эоцен	Базальт	Индия	28
	Вероятно поздний меловой	Оливин — мелилитит кимберлит	Африка	37
Трансвааль			51	
Бурксер, Капустин и Потапов	Вероятно поздний меловой	Глина	Донбасс	58
				67

Исследователь	Геологический период	Материал	Месторождение	$\frac{8,8 \text{ He}}{\text{U}-0,27\text{Th}} \times 10^6$ лет
Бурксер, Капустин и Потапов Урри	Ранний меловой	Глина	Капетдаг	78
	Ранний меловой	Порфирит	Калифорния	110
Дюбей и Холмс	Юрский	Диабаз	"	150
	Триасовый	Долерит	Коннектикут	170
	Конец каменно-угольного	"	Уин Сил	196

Приведенные данные по установлению шкалы времени показывают, что гелиевым методом могут получаться вполне достоверные результаты, сравнимые с данными свинцового метода.

Правильное применение радиоактивных методов при определении возраста гарантирует достоверность возраста.

Единицы измерения геологического времени

Результаты определения возраста пород обычно выражают в миллионах лет; некоторые же авторы — в годах. Вернадский⁶ указывает, что „не стоит приучаться к неудобной житейски мере времени“ — годам, и предлагает принять новую единицу для учета геологического времени, величину в 100 000 раз большую, которую он назвал декамириадой. Выражение возраста в годах часто вводит в заблуждение, так как результаты можно представить в лучшем случае с точностью до третьего знака. При выборе новой единицы времени Вернадский исходил из того, что декамириады позволяют обозначать геологически длительные и геологически короткие процессы. На этих же основаниях можно выражать все результаты в миллионах лет. Необходимо отметить, что увеличение единицы измерения времени создаст затруднения при выражении результатов определений возраста молодых геологических образований, и поэтому, возможно, целесообразно оставить старую единицу — год. Результаты можно представлять в виде произведения, в котором один из множителей имеет столько значащих цифр, сколько отвечает точности определения, а второй множитель является десятью в соответствующей степени. Например, 349789345 лет следует написать так: $3,4 \times 10^8$ лет. В таком случае устраняются все недостатки выражения результатов в годах. Вопрос о единице измерения геологического времени должен быть решен в международном масштабе.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII

1. A. C. Lane, Am. Miner., **19**, № 1 (1934).
2. A. Kropf, Bull. Nat. Research Council, № 80, 3 (1931).
3. Nature, **135**, № 3410, стр. 402 (1935); см. русский перевод: Проблемы Советской Геологии, т. V, № 11, 1065 (1935).
4. A. Holmes, Nature, **135**, 680 (1935); см. также русский перевод: Успехи Химии, т. V, вып. 2, стр. 287 (1936).
5. A. Holmes and F. A. Paneth, Proc. Roy. Soc., **154**, № 882 (1936).
6. В. И. Вернадский, О некоторых очередных проблемах радиогеологии. Изв. Ак. Наук СССР (1935).

ВОЗРАСТ ЗЕМЛИ ПО РАДИОАКТИВНЫМ ДАННЫМ

Возраст земли является некоторым пределом для определяемых возрастов пород, и с этой точки зрения он представляет большой интерес.

Одним из наиболее сложных вопросов при определении возраста земли является выбор начального момента летоисчисления. Полученные различными методами данные для возраста земли характеризуют разные периоды истории развития нашей планеты. Астрофизики рассматривают возраст земли как планеты, в то время как геологи имеют дело лишь с этапом развития земли, доступным нашему изучению. Оба момента в истории земли несомненно представляют большой интерес, но каждый из них туманно очерчивается в нашем представлении.

Независимо от того, какой из астрофизических теорий мы отдадим предпочтение, мы приходим к заключению, что температура земли когда то была значительно выше, чем в настоящее время. Новые данные по радиоактивности подтверждают это представление. Значительные количества тепла выделялись калием, а также актиноураном, который в настоящее время остался лишь в следах. Кроме того, не исключена возможность, что первоначально существовали неизвестные нам одиночные радиоэлементы, β -распад которых не оставил следа об их существовании. При малой продолжительности жизни эти радиоэлементы могли выделять значительные количества тепла.

За начальный момент летоисчисления мы можем принять огненно-жидкое состояние Земли, но при более точном определении этой даты неизбежно переходим в область гипотез. При определении геологического возраста Земли мы также не имеем какой-либо точно установленной даты. Согласно представлениям В. И. Вернадского¹, можно лишь определить наиболее древние участки суши, которые отвечают наиболее молодому уровню метаморфизма.

Несмотря на малую определенность начальных моментов, положенных нами в основу летоисчисления, отчетливо вырисовывается различие между астрофизическим и геологическим этапами развития Земли. Поэтому для сравнимости результатов определения возраста Земли различными методами целесообразно различать: 1) геологический возраст и 2) астрофизический возраст.

Астрофизический возраст является некоторой предельной величиной для геологического возраста.

Вопросом о возрасте Земли интересовались в самые древние времена. По мере роста наших знаний значительно изменялись представления о продолжительности существования нашей планеты. Первым научным подходом к разрешению вопроса о возрасте Земли, как указывает Джинс², является работа Галлея. В дальнейшем наметились три пути к разрешению этого вопроса. Первый путь — геологический, позволяет определить лишь „геологический возраст“. Второй путь — астрофизический — позво-

ляет определить только „астрофизический возраст“. Единственно, третий путь—радиоактивный— позволяет решить вопрос как об астрофизическом, так и о геологическом возрасте Земли. В основу каждого метода положен длительный процесс, протекающий с постоянной скоростью.

При геологическом методе определения возраста Земли выбрано два процесса, скорость которых ранее считалась постоянной. Первый из этих процессов состоит в отложении соли в океанах. Этот способ дает для возраста Земли максимальное значение— 150 млн. лет.

Второй процесс заключается в образовании морских отложений. За исходный момент в этом методе берется начало образования морских отложений. Результаты, полученные этим методом, показывают, что максимальный возраст Земли— 500 млн. лет. В настоящее время весьма авторитетные геологи (Бубнов³, Холмс⁴ и др.) считают, что геологические методы базируются на процессах, протекающих с непостоянной скоростью и не могут дать правильного представления о возрасте Земли. Бубнов указывает, что „скорость отложений увеличивается и в кайнозойе в пять раз больше, чем в палеозойе“. Поэтому полученное максимальное значение (500 млн. лет) следует рассматривать, как некоторый нижний предел возраста Земли.

Максимальный возраст Земли, полученный усовершенствованным Гендерсоном⁵ „методом ореолов“— 800 миллионов лет. Немного выше значение, полученное гелиевым методом— по породам— 900 миллионов лет (Урри)⁶ и по монациту около 850 миллионов лет (Герлинг).⁷

Т а б л и ц а 68

Наиболее древние возрасты, полученные свинцовым методом

Минерал	Исследователь	Возраст в млн. лет без учета актиноурана	Возраст в млн. лет с учетом актиноурана
Урановая смолка, Медвежье Озеро	Марбл ⁸	1260	1180
Уранинит, Южная Дакота	Дэвис ⁹	1465	1323
Монацит, Манитоба	Эдит Крупа ¹⁰	1725	—
Уранинит, Манитоба	Эльсворт ¹¹	1745	1460
Уранинит, Карелия	Ненадкевич ¹² , Хлопин и Владимирова ¹³	1850	1600
Монацит	Хлопин и Владимирова ¹³	1740	—
	Старик	1430	—

В настоящее время мы имеем сравнительно небольшое количество определений возраста, произведенных гелиевым методом по породам. Метод же ореолов требует наличия хороших образцов, которые редко попадают в руки исследователей. Полученные значения для геологического возраста надо рассматривать как минимальные и легко можно ожидать, что в дальнейшем этими же методами будут обнаружены более древние точки Земли.

Вопрос о максимальном геологическом возрасте, полученном свинцовым методом, вызывает некоторые разногласия. До последнего времени, максимальный возраст показывал уранинит (Карелия)—1850 миллионов лет. Анализ уранинита впервые был произведен Ненадкевичем, а в дальнейшем многократно из различных жил Хлопиным и Владимировой. Найденные возрасты для всех образцов оказались совершенно тождественными. При введении поправки на распад актинового ряда возраст уранинита получается равным 1600 миллионов лет. В сводке принятых Американским Комитетом результатов наиболее древним является уранинит из Карелии. Но в последующей сводке (1936 г.), а также в последней статье Холмса⁴ указывается на максимальный возраст монацита и уранинита (Манитоба). Вычисленные возрасты на основании анализов Эльсворта¹¹ (уранинита) и Крупа¹⁰ (монацита) дают согласные результаты: 1745 и 1725 млн. лет. Но в вычислениях возраста по ураниниту, видимо, не вошлась поправка на распад актинового ряда, и, следовательно, возраст является преувеличенным. При введении поправки возраст будет 1460 млн. лет. Тогда образуется разница в определениях возраста по монациту и ураниниту. Вероятно, по монациту получен преувеличенный возраст. Нужно заметить, что для монацита Сев. Карелии Хлопиным и Владимировой также получен преувеличенный возраст.

Холмс¹⁴, Де-Лури и Эльсворт¹¹, а также и другие иностранные авторы принимают значение свинцового отношения для пегматитов Сев. Карелии по данным анализа Карпова¹⁵ (0,17), так как Ферсман указал, что в анализированном Ненадкевичем образце был обнаружен кристалл галенита.

В настоящее время результаты, полученные Ненадкевичем, подтверждены данными других авторов (Хлопин и Владимирова). Анализ Карпова не производился со специальной целью определения возраста и потому может не обладать достаточной точностью. Присутствие же галенита еще не доказывает непригодности образца, свинец галенита мог быть уранового происхождения.

Возраст 1600 миллионов лет можно считать наиболее древним из всех нам известных и, следовательно, максимальным геологическим возрастом Земли.

Таковы результаты определений геологического возраста Земли.

Астрофизический возраст Земли также может быть определен радиоактивными методами.

Определение возраста Земли гелиевым методом является косвенным и основывается на существующих представлениях о времени отделения планет от солнца.

Панет¹⁶ путем определения возраста метеоритов решал вопрос об их происхождении; полученные им результаты дают одновременно представление о возрасте Земли. Панет считает, что метеориты происходят из нашей солнечной системы, а „не являются вестниками отдаленного мира неподвижных звезд“.

Подтверждением этого представления является „постоянство эквивалентных весов железа, никкеля, кремния и хлора, независимо от того, происходят ли эти „смешанные элементы“ из вещества Земли или из метеоритов“. Если определение возраста метеоритов дает значение выше, чем 3×10^9 лет, то метеориты нельзя связывать с возникновением планетной системы, тогда как совпадение даты затвердения метеоритов с возрастом планетной системы можно рассматривать как подтверждение их планетного происхождения.

Таблица 69
Возраст метеоритов

Наименование метеоритов	Вид *	Гелий на 1 г в 10^{-6} мл	Радий на 1 г в 10^{-14} г	Возраст в млн. лет
Савик (Savik)	Om	$\leq 0,0002$	$< 0,2$	(*)
Мукерон, ферма Гоамус (Farm Goatus)	Om	$\leq 0,0002$	$< 0,4$	(*)
Мукерон, ферма Грендорн (Farm Grandorn)	Of	0,43	1,3	100 (*)
Левенфлюсс (Löwenfluss)	Of	0,49	—	—
Залесген (Seeläsgen)	Ogg	0,47	—	—
Сан Джулиао де Мореира (San Juliao de Moreira)	Ogg	2,0	4,9	120
Сан Мартен, Чили (San Martin Chile)	—	2,0	—	—
Санта Роза (Колумбия)	Ob	2,13	1,4	420 (*)
Эль Инка (El Inca Tamargal)	Om	3,02	—	—
Августиновка	Of	4,0	2,0	550 (*)
Толюка (Толуца)	Om	5,21	—	—
Ариспе (Arispe)	Ogg	5,82	17	100 (*)
Маунт Джой (Mount Joy)	Ogg	7,22	1,3	1500 (*)
Н. Гурейма (N. Goureyma)	Ob	9,7	4,7	570
Кокс К ⁰ (Cocke Co), Козбис Крик (Cosby's Creek)	Og	13,91	2,9	1250 (*)
Грашина (Hraschina)	Om	14	4,0	930
Сакраменто (Sacramento Mts)	Om	14,9	2,6	1450 (*)
Кро Крик (Crow Creek)	Og	15,03	2,5	1550 (*)
Стаунтон К ⁰ , масса III (Masse III)	Om	17,35	—	—
Стаунтон К ⁰ , масса V (Masse V)	Om	18,82	2,1	2150 (*)
Индепенденс К ⁰	Om	18,92	2,4	2000 (*)
Бурингтон К ⁰	Om	19,28	4,1	1200 (*)
Нельсон К ⁰	Om	19,31	3,6	1400 (*)
Тсунда (Thunda)	Ogg	20	1,8	2600 (*)
Маун Айлиф (Ayliff)	Om	28,57	2,3	2800 (*)
„	Og	35,81	2,8	2900 (*)
„	Og	35,96	3,2	2600 (*)

- * Ob — октаэдрический жильный материал
Of — тонкий
Of — очень тонкий
Og — грубый
Ogg — очень грубый
Om — средний

Полученные Панетом и его сотрудниками результаты приведены в таблице 69. В метеорите Савик не удалось количественно определить гелий и радий, и потому не приводятся значения для возраста. Результаты определений возраста, полученные путем определения радия и гелия из одной и той же пробы метеорита, отмечены звездочкой в скобках (*).

Максимальное значение возраста составляет 2900 миллионов лет. Ф. Панет считает, что „метеориты происходят из смеси элементов солнца, генетически они связаны с планетами и самые старшие, которые сохранились без изменения, затвердели приблизительно в одно и то же время с нашей Землей, и, следовательно, возраст земли по Панету составляет около 3000 млн. лет.

Следует отметить, что Ф. Панет при вычислениях не принимал во внимание распад актиниевого ряда, и ввиду отсутствия данных о содержании тория в метеоритах вычисление возраста производилось лишь по отношению $\frac{\text{He}}{\text{U}}$. Панет указывает, что при-

сутствие тория сказалось бы на повышении значений возраста приблизительно на 10%. Следовательно, возраст земли, определенный гелиевым методом, ниже, чем 3000 млн. лет. Ф. Панет испытывал образцы метеоритов на их способность терять гелий и нашел, что даже при высокой температуре гелий очень незначительно улетучивается. Но ввиду того, что история метеоритов нам неизвестна, не исключена возможность улетучиваемости гелия в ранние периоды их истории.

Холмс¹⁴ считает, что результаты, полученные Панетом, недостаточно обоснованы для установления возраста Земли, так как происхождение метеоритов является еще сомнительным. Однако, он считает вероятным, что Земля, солнечная система и звездные миры могут иметь возраст одного и того же порядка 2000—3000 млн. лет.

Достоверность определения астрофизического возраста земли на основании среднего содержания свинца, урана и тория в земной коре зависит, главным образом, от решения вопроса о происхождении обыкновенного свинца. Ранее я уже указывал, что вычисленные возрасты на основании среднего содержания в земной коре U, Th, Pb и по соотношению AcD/RaG в обыкновенном свинце совпадают. В вычислениях я исходил из представления о радиоактивном происхождении всего свинца. Полученное значение для возраста (3000 млн. лет) находится в согласии с астрофизическими данными¹⁷. Возраст Земли был вычислен еще одним способом. Резерфорд¹⁸ предположил, что первоначально количество изотопов UI и AcU было равное, и так как в настоящее время AcU составляет 0,28% от UI, то с момента отделения Земли от Солнца прошло $3,4 \times 10^9$ лет. В расчетах T_{AcU} принималось равным $4,2 \times 10^8$ лет. Предположение о равных количествах изотопов AcU и UI не является достаточно обоснованным, но некоторое изменение в соотношении количеств изотопов на результате

вычисления возраста Земли не оказывают значительного влияния. На основании имеющихся данных наиболее вероятным астрофизическим возрастом Земли является 3000—3500 млн. лет, что находится в согласии с представлениями астрофизиков.

Т а б л и ц а 70
Геологический возраст Земли

Метод	Геологический возраст Земли в млн. лет	Автор	Примечание
Натриевый	100	Джоли	
Измерение морских отложений	500	Шухерт (1930)	
Ореолов	800	Гендерсон (1934)	По новому методу определения отношения AcC/RaC'
Гелиевый	900	Урри (1936)	По породам (по минералам—850 млн. лет (Герлинг)
Свинцовый	1600	Хлопин и Владимирова, Старик (1936)	По ураниту, монациту и ортиту (Сев. Карелия)

Т а б л и ц а 71
Астрофизический возраст Земли

Метод	Астрофизический возраст Земли в млн. лет	Автор	Примечание
Свинцовый	11000	Рёссель (1921)	По средн. содержанию U, Th и Pb в земной коре
"	3000	Холмс (1930)	По средн. содержанию U, Th и Pb в земной коре
"	24000	Гевеши (1931)	По средн. содержанию U, Th и Pb в земной коре
"	3000—4000	Старик (1936)	То же, но принимая во внимание распад AcU
"	3000	Старик (1936)	По отношению AcD/RaG в обыкновенном свинце
Гелиевый	2900	Панет (1931)	По метеоритам
Актиноурановый	3400	Рёзерфорд (1931)	По актиноурану
Астрофизический	3000		

Несмотря на длинную историю вопроса определения возраста Земли, мы находимся лишь в начальной стадии его разрешения. Дальнейшие работы в этом направлении позволят уточнить

представления и полученные значения. Особое значение должно приобрести определение изотопического состава свинцов различного происхождения и, в особенности, выделенных из пород.

Определение возраста пород имеет большое практическое и теоретическое значение. При разрешении геологических вопросов прежде всего требуется знание возраста пород. Поэтому не удивительно, что с первых шагов развития человечества производились попытки определений геологического времени. Длительные искания привели в конечном итоге к радиоактивному методу, как наиболее совершенному. Разумеется, имеющиеся геологические методы не теряют своего значения при геологических исследованиях. К тому же радиоактивные методы требуют дальнейшей их разработки, они лишь начинают создаваться. Успехи радиоактивного метода в большой мере связаны с развитием ряда научных дисциплин — физики, химии, геологии. В основе проблемы геологического времени лежат сложные вопросы образования и строения атомов, молекул, кристаллов. Особое значение приобретает новая область исследования — изучение жизни мертвой природы в длительные отрезки геологического времени. Захватывающе глубока и интересна эта проблема, и надо надеяться, что достаточно большое количество исследователей посвятят свою жизнь на ее разрешение.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VIII

1. В. И. Вернадский, О некоторых очередных проблемах радиогеологии. Изв. Ак. Наук СССР (1935).
2. Джинс, Вселенная вокруг нас. Техтеоретиздат (1932).
3. Bubnoff, Naturwiss., **29**, 506 (1935); имеется русский перевод литограф. изд. Главн. Геолог. Управления.
4. A. Holmes, Nature, **135**, 680 (1935).
5. G. H. Henderson, Proc. Roy. Soc., A, **145**, 591 (1934).
6. W. Urry, Journ. of Chem. Phys., **4**, № 1 (1936).
7. Э. К. Герлинг, Природные газы, № 10 (1935).
8. J. P. Marble, Journ. Am. Chem. Soc., **58**, № 3 (1936).
9. C. W. Davis, Am. Journ. Sci. (5) **11**, 201 (1926).
10. Nature, **135**, № 3410, 402 (1935).
11. J. S. De Lury and H. V. Ellsworth, Am. Miner., **16**, № 12, 569 (1931).
12. К. А. Ненадкевич, Изв. Ак. Наук СССР, стр. 767 (1926).
13. В. Г. Хлопин, Доклад на XVII Междуна. Геолог. Конгрессе (1937).
14. A. Holmes, Bull. Nation. Research Council, № 80, 298 (1931).
15. П. К. Григорьев, Изв. Геолог. Ком. № 1, 33 (1925).
16. F. Paneth, Zeit. f. Elektrochemie, № 9, 728 (1930).
17. И. Е. Старик, Изв. Ак. Наук СССР, стр. 225 (1937).
18. E. Rutherford, Nature, Aug. 13 (1927).

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агрус (Agruss, N.) 30, 65
 Адамс (Adams, N.) 41, 42, 45, 66, 67
 Алтер (Alter, Ch.) 9, 71, 73, 86, 104, 113
 Андерсон (Anderson, C.) 7, 22
 Антонов, Г. (Antonoff, G.) 29
 Астон (Aston, F.) 6, 9, 17, 30, 32, 46, 65, 69, 73, 111, 112, 113, 159, 161, 164
 Бакстер (Baxter, G.) 6, 69, 70, 73, 86, 104, 133
 Бамбергер (Bamberger, M.) 17, 22
 Баранов, В. И. 156, 157, 159
 Батесон (Bateson, S.) 27, 65, 137, 138, 149
 Баудрекслер (Baudrexler) 70, 113
 Бейнбридж (Bainbridge, K.) 69, 113
 Бекер (Becker, A.) 66
 Беннет (Bennett, W.) 128, 133, 161, 162, 164
 Берг (Berg, O.) 73, 113
 Бергнер (Bergner, E.) 116, 117, 133
 Билд (Biltz, M.) 67
 Биркенбах (Birkenbach) 69, 113
 Бишоф (Bishop, E.) 34, 66
 Блек (Blake, G.) 108, 109, 114
 Блесс (Bliss, A.) 70, 73, 113
 Бломstrand (Blomstrand, C.) 106
 Бобин, П. Л. 157
 Болтвуд (Boltwood, B.) 5, 29, 31, 41, 61, 63, 65, 66, 67
 Bordas 116, 133
 Брегг (Bragg, W.) 134, 135
 Бреддик (Braddick, H.) 41, 67
 Брунер, F. 65, 113
 Брюэр (Brewer, A.) 15, 22, 159
 Бубнов (Bubnoff) 116, 171
 Бурксер, E. C. 163, 164.
 Бюхнер (Buchner, E.) 108, 114
 Бэйлэй (Bailey, K.) 81, 113
 Валинг (Walling, E.) 15, 22, 159
 Ван Орstrand 115
 Вард (Ward, F.) 41, 66
 Ватсон (Watson, S.) 40, 41, 67
 Weiss, P. 65
 Вернадский, В. И. 6, 67, 163, 164, 165, 171
 Вернер (Werner, A.) 39, 41, 66
 Вертенштейн (Werthenstein) 41, 66
 Wilson, W. 65
 Вильямс (Williams, G.) 119, 133
 Вильямс (Wynn-Williams, C.) 41, 66
 Витнер (Wittner, F.) 30, 65
 Владимирова, М. Е. 106, 166, 167, 170
 Вуд (Wood, D.) 116, 117, 133
 Гайдеприм (Heidepriem, U.) 106, 114
 Галледауэр (Halledauer, G.) 49, 67
 Галлей 165
 Ган, О (Hahn, O.) 15, 22, 27, 29, 36, 61, 65, 66, 67, 78, 79, 113, 159
 Гевеши (Hevesy, G.) 6, 11, 16, 22, 32, 33, 34, 65, 66, 71, 75, 76, 77, 78, 79, 87, 88, 93, 94, 113, 114, 170
 Гейгер (Geiger, H.) 38, 39, 40, 41, 42, 45, 65, 66, 67, 134
 Гейман (Heimann, B.) 42, 43, 45, 66, 67
 Гейровский (Heyrovsky, Y.) 93, 114
 Геммендингер (Hemmendinger, A.) 11, 22, 159
 Гендерсон, Ж. (Henderson, G.) 27, 34, 46, 65, 66, 67, 136, 137, 138, 143, 144, 145, 149, 166, 170, 171
 Гендерсон, М. (Henderson, M.) 36, 40, 41, 66, 67
 Генигшитт (Hönigschmidt, O.) 6, 30, 43, 65, 69, 70, 107, 108, 109, 113, 114
 Генрих (Henrich, F.) 66
 Генц (Genth, F.) 108, 114
 Герлинг, Э. К. 6, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 123, 128, 133, 166, 171
 Гернегер (Hernegger, F.) 48, 54, 55, 67
 Гесс (Hess, V.) 41, 65, 66, 67
 Гехт (Hecht, F.) 6, 47, 67, 70, 73, 83, 113, 162
 Гиллебранд (Hillebrand, W.) 80, 106, 110, 113, 114
 Гиман (Human, H.) 109
 Гиминган 108
 Гирши (Hirschi, H.) 17, 22, 143
 Гледич (Gleditsch, E.) 41, 65, 66, 73, 106, 113, 114
 Гобби (Hobbie, R.) 76, 87, 88, 114
 Гольдшмидт, В. (Goldschmidt, V.) 76, 77, 79, 113, 146
 Голл (Hall, L.) 73, 113,
 Горовиц (Horovitz, St.) 70, 113
 Гофман (Hofmann, K.) 106, 114
 Грей (Gray, S.) 116, 133
 Григорьев, П. К. 171
 Гровер (Grover, F.) 73, 113
 Гроссе (Grosse, A.) 30, 37, 46, 65, 67, 69, 98, 114, 126, 143, 144, 162
 Гудден (Gudden, B.) 135, 136, 142, 149
 Guu, W. 65
 Гюнтер (Günter, A.) 32, 65, 132
 Девис (Davis, C.) 83, 113, 128, 166, 171

Де-Лури (De Lury, J.) 167, 171
Демпстер (Dempster, A.) 6, 30, 41,
46, 65, 67, 69, 113
Денисон 108
Джинс, Д. 28, 165, 171
Джюли (Joly, J.) 26, 27, 28, 34, 65, 137,
138, 140, 141, 143, 149, 170
Джонс (Jones, B.) 108, 114
Джонстон (Johnstone, J.) 66
Джордан (Jordan, E.) 69, 113
Дик (Dick, G.) 34, 66
Дорнфельд (Dornfeldt, M.) 73, 113
Dunstan, W. 114.
Дюар (Dewar, J.) 41, 66
Дубей (Dubey, V.) 129, 132, 133, 163, 164
Едрзейовский (Jedrzejowski, H.) 41,
67, 139, 149
Жакоб (Jakob, W.) 108, 114
Жолио (Joliot, F.) 7, 22
Захлебен (Sachtleben) 70, 113
Зигерт (Zigert, H.) 34, 66
Иванс (Evans, R.) 36, 49, 50, 66, 67
Имори (Imori, S.) 34, 66, 137
Иой (Yeh, W.) 33, 65
Иоффе, Э. М. 116, 117, 118, 119, 120,
133
Иошимура (Iochimura, J.) 34, 66, 137
Кайлан 8
Kammerlingh Onnes, H. 65
Капустин 163, 164
Карлик (Karlik, B.) 48, 55, 67
Карпов, Б. Г. 107, 167
Кейв (Cave, H.) 41, 66, 67
Кек (Коеск, W.) 16, 22, 49, 67
Кер-Лаусон (Kerr-Lawson, D.) 137,
138, 144, 149
Керр (Kerr, P.) 104, 114
Кинг (King, H.) 73, 113
Кирш (Kirsch, G.) 6, 28, 29, 42, 43,
44, 45, 65, 67, 105, 106, 107, 114,
146, 147, 148, 149
Кларк (Clarke, F.) 75, 113
Климан (Kleeman) 134
Клорі, А. 164
Кобаяши (Kobayashi) 108 114
Коваржик (Kovarik, A.) 6, 39, 40, 41,
42, 43, 44, 45, 46, 64, 67, 86, 95,
114, 151, 159
Коловрат-Червинский, Л. 61, 67
Комлев, Л. В. 17, 22, 60, 67, 158
Комптон (Compton, A.) 7, 22, 65
Корвальо (De Corvalho, H.) 54, 67
Коттер (Cotter, J.) 31, 65
Коттон (Cotton, L.) 102, 114
Красильникова, Е. Ф. 55
Крауфорд (Crawford, D.) 145, 149
Крокер (Crooker, A.) 70, 113
Крупа (Кроура, E.) 73, 113, 162, 166,
167, 171
Курбатов, И. Д. 156, 157, 159

Курбатов, Л. М. 154, 156, 159
Кюри, М. (Curie, M.) 33, 61, 66, 67
Кюри, П. (Curie, P.) 5, 9, 29
Кюри-Жолио, И. (Curie-Joliot, I.) 7, 22
Лаборд (Laborde, A.) 9
Лаусон (Lawson, R.) 6, 31, 39, 65, 66
Лен (Lane, A.) 6, 146, 148, 149, 161, 164
Лепар (Lepare, A.) 36, 66
Бетти (Lettie) 33, 66
Либби (Libby, W.) 33, 34, 36, 66
Линген (Lingen, S.) 34, 66
Линд (Lind, S.) 8, 22, 61, 66, 67, 136
Лоренцен (Lorenzen, S.) 106, 114
Лятимер (Latimer, W.) 33, 66
Магадеван (Mahadevan, C.) 34, 66
Мак-Кой (McCoy, H.) 45, 67
Максвелл (Maxwell, L.) 28, 65
Марбл (Marble, J.) 6, 70, 73, 74, 86,
110, 113, 114, 162, 166, 171
Марквальд (Markwald, W.) 66, 152, 159
Маттаух (Mattauach, J.) 159
Махе (Mache, H.) 17, 22
Мейер (Meyer, St.) 32, 39, 41, 65, 66
Мейтнер (Meitner, L.) 29, 45, 65, 67
78, 79, 113
Меликова, О. С. 62, 63, 84, 109, 113,
152
Muench, O. 114
Мервин (Merwin, H.) 22
Миглиачи (Migliacci, D.) 73, 78, 113
Мосс (Moss, R.) 116, 133
Мунд 8
Мускат (Mushkat, C.) 145, 149
Мюге (Muguet, A.) 66, 151, 159
Ненадкевич, К. А. 106, 113, 147, 149,
166, 167, 171
Neuburger, M. 65
Никитин, Б. А. 67
Нир (Nier, A.) 15, 22, 159
Ноддак, И. и В. (Noddak, I. und W.)
76, 113
Нуттол (Nuttall) 134
Осборн 144
Паль (Pahl, M.) 15, 22, 33, 34, 65, 66
Панет (Paneth, F.) 6, 16, 22, 29, 49,
67, 116, 117, 118, 119, 121, 123, 129,
133, 167, 168, 170, 171
Petavel, E. 65
Петерс (Peters, R.) 119, 121, 133
Пигот (Piggot, C.) 16, 17, 22, 69, 106,
111, 114
Пиккар (Piccard, A.) 29, 30, 65
Pigret, R. 66
Пиутти (Piutti, A.) 73, 78, 113
Потапов 163, 164
Пуль (Poole, J.) 137, 149
Путзейс (Putzeys, P.) 73, 113
Райх-Рорвиг (Reich-Rohrwig) 67
Рамзай (Ramsay, W.) 108, 114, 116,
128, 133

Резерфорд (Rutherford, E.) 5, 9, 11, 22, 34, 38, 39, 40, 41, 42, 45, 46, 66, 67, 69, 111, 140, 141, 143, 149, 169, 170, 171
 Релей, см. Стрэт
 Рёссель (Russell, A. S.) 65, 152, 159
 Рёссель (Russel, H. N.) 75, 113, 170
 Рисс (Riss, S.) 28, 65, 106, 113, 114
 Ричардс (Richards, T.) 73, 113
 Roberts, L. 66
 Робинзон (Robinson, H.) 9, 22, 41, 67
 Роджерс (Rogers, G.) 133
 Родкевич, Л. В. 55, 57, 152
 Розе (Rose, L.) 6, 32, 65, 70, 73, 111, 112, 113
 Росиньоль 108
 Савченко, В. П. 157, 158, 159
 Самешима (Sameshima, J.) 73, 113
 Sasaki, S. 116, 133
 Сегель, Н. М. 55, 57, 58, 67, 90, 109, 114, 152
 Серуан (Seroin, J.) 66, 151, 159
 Сивертс (Sieverts, A.) 116, 117, 133
 Смагина-Старик, А. 48, 52, 55, 57, 60, 67, 93, 109, 114, 152
 Смес (Smythe) 77
 Смит (Smythe, W.) 11, 22, 159
 Содди (Soddy, F.) 11, 29, 30, 31, 32, 65, 66, 109, 114
 Stahel, E. 65
 Старик, И. Е. 65, 67, 113, 114, 159, 171
 Странадзен (Stranathan, K.) 32, 65, 70, 111, 112, 113
 Стрэт (Strutt, R.) 5, 6, 36, 61, 66, 67, 115, 127, 129, 133, 140
 Сциляр (Szillard, L.) 36, 66
 Темлер (Thuemmler, F.) 70, 113
 Tիրրег, G. 113
 Тод 161
 Толоско (Tolloszko, St.) 108, 114
 Томасен (Thomassen, L.) 79, 113, 146
 Торвалдсен (Thorwaldsen, Th.) 73, 113
 Траверс (Travers, M.) 116, 128, 133
 Турнбулл (Turnbull, L.) 66, 136, 149
 Тэйлор (Taylor, G.) 110, 114
 Уитмор (Whittemore, C.) 61, 66, 67
 Widdowson, W. 65
 Уодсворс (Wadsworth, C.) 73, 113
 Урри (Urqu, W.) 6, 16, 17, 22, 28, 52, 65, 67, 116, 118, 119, 120, 126, 127,

130, 132, 133, 160, 162, 163, 164, 166, 170, 171

Уэлс 161

Факвориан (Fakvorian, S.) 33, 66
 Фаянс (Fajans, K.) 28, 29, 65, 70, 113
 Фезефельд (Fesefeldt, H.) 42, 45, 67
 Феннер (Fenner C.) 6, 67, 83, 87, 106, 113, 114, 162
 Фергусон (Ferguson, J.) 119, 133
 Ферсман, А. Е. 167
 Флетчер (Fletcher, A.) 16, 17, 22, 27, 65
 Фойн (Föyen, E.) 41, 65, 66
 Volkart, G. 65
 Фолл (Faull, J.) 70, 113
 Forsyth, R. 65
 Francis, M. 65
 Френц (Fränz) 33, 66
 Фулон (Foullon, H.) 108, 114

Хлопин, В. Г. 6, 15, 22, 67, 106, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 128, 133, 148, 149, 151, 152, 159, 166, 167, 170
 Холмс (Holmes, A.) 6, 16, 31, 44, 45, 65, 72, 74, 75, 76, 77, 82, 84, 105, 107, 108, 113, 129, 132, 133, 147, 159, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 170, 171

Чердынцев, В. В. 158

Черепенников, А. А. 128, 133
 Cheng-da-Chang 65

Шальмер (Chalmers, T.) 36, 66
 Швейдлер (Schweidler, E.) 41, 66
 Шинт (Schiedt, R.) 41, 66
 Шиндлер (Schindler, H.) 49, 67
 Шинтельмейстер (Schintelmanster, J.) 33, 65

Schlundt, H. 65

Штейнгейль (Steinheil, M.) 73, 113

Штейгер (Steiger, G.) 75, 113

Штейнке (Steinke, E.) 49, 67

Штеудель (Stuedel) 33, 66

Штрассман (Strassmann, F.) 15, 22, 67, 159

Schuster, A. 65

Шухерт (Schuchert, Ch.) 170

Эллисон (Allison, F.) 34, 66, 159

Эльсворт (Ellsworth, H.) 6, 47, 67, 80, 107, 113, 114, 144, 146, 147, 149, 161, 162, 164, 166, 167, 171

Эльсгольц (Elsholz, W.) 106, 114

Яннаш (Jannasch) 66

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Активные ряд, процент от-
 вления* 29
 — — родоначальник ряда 28
 — — схема распада)
 Актиноуран, атомный вес 13, 28
 — изотопический состав 30
 — радиоактивные константы 13, 46

Брега и Климана соотношение 134

Возраст вод 156

— Земли 72, 75, 165

— метеоритов 169

— минералов 83, 86, 104, 127, 128, 141, 144, 149, 151, 152, 153, 162, 163, 166

Возраст молодых природных образований 24, 150
— пород 110, 130, 132, 162, 163, 164
Вторичные методы определения возраста 22, 133
Выщелачиваемость из минералов и пород юния 60, 153
† мезотория I 59
— радия 38, 55, 64, 103, 142, 151
— радиотория 59
— свинца 81
— тория 59
— тория X 59
— урана 38, 55, 64, 103, 142, 151

Гейгер-Нуттола соотношение 40, 134
Гелий, адсорбция породами 116
— диффузия 119
— методы определения 121
— происхождение 7, 36, 115, 116
— состояние в породах 119
— улетучиваемость из минералов и пород 116, 160

Гелиевый метод, вычисление возраста 124
— — источники ошибок 114, 160
— — основы его 23
— — результаты определений 127, 161, 162, 163, 169, 170

Геологическое время, единицы измерения 163
— — шкала 130, 161

Дефект массы 10

Изотопы 9

Калий, определение возраста по его распаду 24, 159
— радиоактивные свойства 11, 15, 159

Кислородный метод 25, 146

Константа распада 11

Критерии пригодности минералов и пород для определения их возраста свинцовым методом 64, 102, 149; гелиевым методом 120

Ореолы, их образование 24, 136

— определение размеров и интенсивности 26, 138

— определение по ним возраста 24, 25, 139, 143, 166

— стадии развития 139

Первичные методы определения возраста 22, 68

Период полураспада 11

Плеохроические ореолы, см. Ореолы

Правило сдвига 9

Продолжительность жизни, средняя 11

Радиоактивное равновесие 15

— — в водах 55

— — в первичных минералах 38, 47

Радиоактивное равновесие во вторичных минералах 53, 110, 151

— — процессы, нарушающие его в породах и минералах 48, 53

Радиоактивность естественная 7, 33

— искусственная 7, 37

Радиоактивные константы 12, 38

Радиоактивные лучи 7

— — тепловое действие 9

— — химическое действие 8, 136

Радиоактивные ряды 10

Радиохимический анализ 103

Радиоэлементы 10, 11

— как индикаторы 5

— неизвестные, вероятность их существования 32, 115, 137

Рубидий, определение возраста по его распаду 24, 159

— радиоактивные свойства 11, 15, 159

Самарий, определение возраста по его распаду 24, 159

— радиоактивные свойства 11, 15

Свинец, атомный вес 73, 85, 104

— в минералах и породах 79

— выщелачиваемость его из минералов 81

— изотопический состав 68, 161

— обыкновенный 71, 168

— определение 87

— распространенность 75

— рудный 71

Свинцовый метод, вычисление возраста 95

— — определение по отношению

$\frac{AcD}{RaG}$ 68, 71, 111

— — основы его 23

— — применимость его 102, 149, 160

— — результаты определения возраста 83, 86, 104, 128, 144, 161, 162, 163, 164, 166, 170

Стабильность конечных продуктов распада 31

Торий, атомный вес 14

— изотопический состав 28

— миграция 59

— определение 51

— радиоактивные константы 14, 42

— распространенность 16, 76

— форма нахождения в породах 17, 21

Уран, атомный вес 12, 28

— изотопический состав 28

— миграция 38, 55, 103, 142, 151

— определение 47

— радиоактивные константы 12, 38

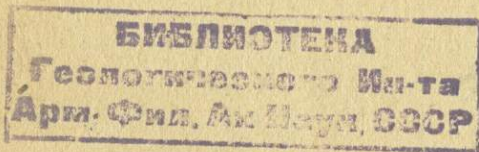
— распространенность 16, 76

„Фактор обращения“ 135

Эманирование 60, 102, 142

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
От автора	3
Введение	5
I. Некоторые сведения по радиоактивности и распространенности радио- элементов в земной коре	7
II. Основы радиоактивного метода определения геологического времени и их анализ	22
III. Свинцовый метод	68
IV. Гелиевый метод	114
V. Вторичные радиоактивные методы определения возраста пород	133
VI. Другие случаи применения радиоэлементов в качестве индикаторов геологического времени	150
VII. Сравнительная оценка радиоактивных методов определения возраста геологического времени	160
VIII. Возраст Земли по радиоактивным данным	165
Именной указатель	172
Предметный указатель	174



Ведущий редактор *В. Ф. Альгина*. Корректор *В. Л. Новицкая*. Технический редактор *Б. П. Спиро*.
 Сдано в набор 2/1 1938 г. Подписано к печати 23/IX 1938 г. Тираж 1500 экз. Формат бумаги
 62 × 94. Уч. авт. лист. 12,93. Авт. лист. 13. Печ. лист. 11. Типогр. зя.
 в 1 печ. л. 28 800 Бум. листов 5^{1/2}. Индекс ХЛ 43, 5, 4. Заказ № 156. Ленинблгорт 4154.

Цена 4 руб.

661