

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**СОВРЕМЕННЫЕ
ДАННЫЕ**

**ИЗОТОПНОЙ
ГЕОХИМИИ
И
КОСМОХИМИИ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ
И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

СОВРЕМЕННЫЕ ДАННЫЕ ИЗОТОПНОЙ ГЕОХИМИИ И КОСМОХИМИИ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Ответственные редакторы
Л. К. Левский, О. А. Левченков



ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1985



4539

Представлены современные тенденции в развитии изотопной геохимии, космохимии и геохронологии. Особое внимание уделяется изучению уран-свинцовой системы в цирконах с точки зрения ее использования в докембрии. Обсуждаются вопросы, касающиеся совершенствования техники и методов изотопного анализа, образования и эволюции вещества Земли в раннем докембрии.

Сборник рассчитан как на специалистов в области изотопной геохимии, так и на широкий круг геологов, геофизиков, геохимиков, интересующихся развитием и применением изотопных методов.

Рецензенты: С.Б. Лобач-Жученко,
Э.М. Прасолов

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы все заметнее становятся результаты плодотворного синтеза геохимии и космохимии. Без широкого использования космохимических данных, в первую очередь изотопных, невозможно построение адекватных моделей Земли, без которых невозможно правильное понимание эволюции планеты на ранних этапах ее истории. В ряде работ сборника в той или иной степени затрагиваются эти проблемы.

Спектр существующих космохимических моделей неоправданно широк: от классических гомогенных, в которых в качестве исходного протоземного вещества рассматриваются хондриты того или иного типа (или их комбинация), до гетерогенных, в которых из смеси железных метеоритов и хондритов формируется планета. Но не менее вероятным является иной подход. Можно допустить полное исчерпание исходного протоземного материала, который практически не представлен в существующих метеоритных коллекциях. Ведь метеориты и некоторое количество лунного грунта — это практически все внеземное вещество, доступное для лабораторного анализа, в связи с чем возникает проблема представительности коллекций. Так или иначе тщательное изучение этого вещества, особенно на изотопном уровне, и анализ полученных данных — один из наиболее перспективных путей развития синтетических космохимических исследований.

Не следует в то же время питать иллюзий на тот счет, что непонятные земные процессы, нередко сугубо эндогенного характера, следует объяснять какими-то космическими явлениями. Как нередко бывает в науке, одинаково опасны переоценка и недооценка того или иного фактора.

Методика, методология и фактология образуют неразрывную структуру процесса научного познания, и изотопная геохимия не является в этом смысле исключением. Поэтому естественно включение в сборник статей, представляющих хотя и различные, но в то же время связанные направления исследований. Наряду с работами, посвященными развитию и использованию „классических“ методов определения возраста, в ряде работ сборника предлагается нетрадиционный методический подход к проблемам радиометрического датирования — термоионный метод измерения изотопного состава свинца в цирконах и других урансодержащих минералах.

Собственно ни методическая сторона метода, ни его конечные результаты – „обычное“ отношение радиогенных изотопов свинца ^{207}Pb и ^{206}Pb , обеспечивающее вполне достоверную возрастную информацию, не являются предметом дискуссии. Однако непозволительное расширение рамок использования этого отношения для геохронологических построений, возрастных корреляций и пр. представляет реальную опасность. Метод, основанный на измерении отношения радиогенных изотопов свинца, как и всякий другой радиометрический метод, имеет возможности и ограничения и, конечно, не может быть предложен в качестве альтернативного классическим методам.

Можно в то же время указать ряд случаев, где обсуждаемый метод, не являясь, разумеется, уникальным, позволяет провести предварительное радиометрическое опробование, поиск древних возрастных значений в регионе, изучение энергетической структуры изотопов свинца в решетке циркона и других минералов. Как показал наш опыт, при геохронологическом изучении докембрийских образований именно такая „стратегия“ наиболее перспективна.

Далеко не все результаты работ, представленных в сборнике, можно считать бесспорными, однако унификация выводов и сглаживание острых углов не являлось целью составителей сборника. Только широта и гласность дискуссий обеспечивают жизнеспособность науки, и если статьи, предложенные читателю, хотя бы в малой степени этому способствуют, задачу можно считать выполненной.

НЕКОТОРЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА ВОЗРАСТ ЗЕМЛИ И ПРИРОДУ ЕЕ ПЕРВИЧНОГО ВЕЩЕСТВА ПО U-Pb ДАННЫМ

Исследования концентрационных соотношений U и Pb в совокупности с изучением изотопного состава свинца в геологических образованиях, метеоритах и породах Луны позволяют получить ценную информацию для определения важнейших характеристик нашей планеты — возраста Земли, природы ее первичного вещества, термического баланса планеты. Богатая информативность уран-свинцовой изотопной системы связана с рядом ядерных, гео- и космохимических свойств этой пары элементов.

То обстоятельство, что два химически идентичных радиоактивных изотопа урана (^{238}U и ^{235}U), отношение которых в исследованных в настоящее время природных объектах (за очень редким исключением) постоянно, имеют существенно различные, но сравнимые с возрастом Земли периоды полураспада, а конечными продуктами их распада являются также изотопы одного элемента — свинца (^{206}Pb и ^{207}Pb), делает возможным вычисление возраста объекта лишь на основании изучения изотопного состава содержащегося в нем свинца.

Одна из первых попыток использовать изотопный состав свинца для оценки возраста Земли принадлежит Э.К. Герлингу (1942). Он предложил подход, который затем был положен в основу так называемого свинцово-изохронного метода, и с его помощью, несмотря на ограниченность имевшихся в то время экспериментальных данных, получил оценку возраста Земли в 3–4 млрд. лет.

С накоплением экспериментальных данных об изотопном составе свинца и уточнением значений констант радиоактивного распада урана попытки оценить возраст Земли по свинцово-изотопным данным неоднократно повторялись. Так, К. Паттерсон (Patterson, 1956) получил значение возраста Земли 4.43 млрд. лет по данным об изотопном составе Pb современных океанических осадков. Дж. Тилтон и Р. Штейгер (Tilton, Steiger, 1969) получили оценку возраста источника первичного свинца гранита Манитоуэдж (Онтарио) 4.55 млрд. лет. А. Ганкарц и Дж. Вассербург (Gancarz, Wasserburg, 1977) вычислили возраст Земли в интервале 4.47–4.53 млрд. лет (в зависимости от принятой модели интерпретации данных) на основании анализа изотопного состава свинца полевых шпатов гнейсов Амйтсок, Зап. Гренландия.

Несколько более древняя оценка (4.56 млрд. лет) получена в работе М. Багнона и др. (Bugnon e. a., 1979) по свинцово-изохронным данным для пород и руд пояса Абитибид, Онтарио. Ф. Тера (Tera, 1981) по данным об изотопном составе свинца в древних стра-

тиформных рудах получил оценку возраста источника 4.54 млрд. лет. В работе Ж. Манеса и др. (Manhes e.a., 1979) был предложен способ оценки возраста Земли по результатам свинцово-изохронного датирования ряда разновозрастных пород, считающихся производными единого источника, характеризующегося постоянным значением величины μ ($^{238}\text{U} / ^{204}\text{Pb}$). Тогда, используя углы наклона (S) свинец-свинцовых изохрон и отрезки, отсекаемые ими по оси ординат (I), на I - S диаграмме можно получить прямую линию, по параметрам которой оценивается возраст источника, общего для всей совокупности пород. Применение описанного метода позволило получить оценку возраста Земли 4.49 ± 0.17 млрд. лет (Manhes e.a., 1979).

Список работ, посвященных определению возраста Земли по свинцово-изотопным данным, можно было бы продолжить, так как, вообще говоря, в рамках весьма упрощенной модели можно вычислить возраст Земли по изотопному составу первичного свинца любого хорошо датированного геологического объекта. В основе таких вычислений обычно лежат следующие предположения.

1. Первичный свинец Земли гомогенен по изотопному составу и соответствует изотопному составу Pb в троилите железного метеорита Canyon Diablo.

2. Процесс формирования Земли был быстрым, так как используется так называемая эпизодическая модель, не учитывающая ненулевую длительность процессов, сопровождающихся изменением уран-свинцового отношения.

3. Источник исследованных пород оставался геохимически замкнутой системой в отношении U и Pb с „момента“ образования Земли до времени формирования пород.

4. Измеренные изотопные отношения Pb действительно соответствуют первичному свинцу породы во время ее образования.

Очевидно, что все перечисленные положения не могут быть выполнены в точности. Во-первых, соответствие первичного земного свинца свинцу троилита железного метеорита Canyon Diablo (наименее радиогенный свинец, экспериментально обнаруженный в настоящее время в природных объектах) (Tatsumoto e.a., 1973), строго говоря, уже предполагает одновозрастность Земли и этого метеорита. Если же метеориты несколько древнее, то ко времени образования Земли должна была накопиться определенная радиогенная добавка, так как в протоземном веществе содержался уран. Несмотря на это, принятие допущения об эквивалентности первичного земного свинца троилитовому приводит к оценкам возраста Земли, близко совпадающим с возрастом метеоритов, данные для которых рассмотрены ниже. Этот факт свидетельствует либо действительно об одновозрастности Земли и метеоритов, либо о том, что протоземное вещество характеризовалось низким U/Pb отношением. Возможно, что при интенсивной ударной переработке вещества планетезималей в газовую фазу преимущественно переходили радиогенные изотопы свинца, что наблюдается при фракционной воз-

гонке свинца в вакууме для земных пород (Соботович, Комаристый, 1976; Неймарк, 1983).

Во-вторых, понятие „возраст“ предусматривает определенную конкретную цифру, в то время как процесс формирования достаточно крупного планетного тела мог занимать значительный временной интервал. При этом не вполне ясно, какой „момент“ времени следует считать окончанием процесса образования Земли как планеты. Заметим, что и в настоящее время продолжается аккреция нашей планетой космического вещества со скоростью порядка $(1 - 5) \cdot 10^{10}$ г/год. Поэтому определение понятия „возраст“ планеты как времени, к которому она в ходе аккреции приобрела массу, близкую к современной, автоматически требует принятия конкретной модели изменения во времени скорости аккреции.

Нарушение третьего и четвертого из рассмотренных выше положений, принимаемых при расчете возраста Земли, может быть объяснено влиянием геохимических факторов, таких как отклонение от одностадийности в эволюции изотопного состава свинца источника исследуемых пород и не вполне правильное определение действительно первичного изотопного состава свинца объектов, что может быть связано с воздействием наложенных процессов.

Разброс в численных оценках „возраста Земли“, полученных в цитированных выше работах, как раз может быть обусловлен рассмотренными причинами. Более точный результат мог бы быть получен путем прямого измерения возраста наиболее древних земных пород, однако такой путь скорее всего не слишком перспективен, так как интенсивная импактная переработка поверхности планеты на ранних этапах ее „жизни“ и последующая активная геологическая деятельность в значительной степени стерли изотопную „память“. Тем не менее уже сейчас имеется большое количество экспериментальных данных, выявляющих на всех докембрийских щитах породы с возрастом $\approx 3,7$ млрд. лет. Недавно полученные результаты (Froude e.a., 1983) свидетельствуют о присутствии в породах Земли цирконов с возрастом 4.2 млрд. лет.

Таким образом, уран-свинцовые изотопные данные позволяют утверждать, что возраст Земли больше 4.2 млрд. лет и в рамках рассмотренных модельных предположений лежит в интервале 4.45–4.55 млрд. лет.

Другим способом оценки возраста Земли является прямое датирование метеоритов, которое наиболее надежно также может быть проведено с помощью уран-свинцового метода, так как он обладает возможностью внутреннего контроля замкнутости изучаемых систем. Однако при уран-свинцовом исследовании метеоритов возникает проблема, заключающаяся в том, что в ряде хондритов содержится „избыточный“, не поддержанный ураном свинец. Этому вопросу специально посвящен ряд работ (Овчинникова, Неймарк, 1981, 1983), поэтому здесь на нем остановимся очень кратко. Факт „избыточности“ проявляется в получении аномально высоких уран-свинцовых возрастов при внесении в измеренные изотопные отношения Pb поправки на первичный свинец, соответствующий троилитовой фазе

железного метеорита Canyon Diablo. Как уже отмечалось, такая процедура автоматически подразумевает одновозрастность хондритов и железных метеоритов. Однако возраст Canyon Diablo не определен радиологически. При этом следует учитывать, что железные метеориты могут являться как первичными конденсатами из протопланетного облака, так и вторичными продуктами дифференциации в родительских телах, на что указывают данные металлографических исследований о скоростях остывания железных метеоритов. Несмотря на это, точка изотопного состава Pb Canyon Diablo близко соответствует Pb-Pb изохронам для ряда хондритов, что позволяет использовать данные по троилиту Canyon Diablo в качестве поправочного свинца, хотя это и не вполне строго.

При интерпретации избыточного Pb в метеоритах наметилось несколько существенно различных подходов, основные из которых в настоящее время сводятся либо к предположению о долабораторном земном загрязнении, либо к принятию первичной неомогенности изотопного состава свинца. Авторы последних работ, посвященных этому вопросу (Unruh, 1982; Arden, 1983; Tera, 1983), склоняются к тому, что более вероятным объяснением является загрязнение метеоритов земным свинцом.

Однако данные работы (Unruh, 1982), в которой анализировался изотопный состав Pb в валовых пробах L-хондритов и в троилитах из них, позволяют отметить еще одну возможность. Троилит (FeS) является фазой, которая преимущественно концентрирует Pb, а не U, что должно приводить к очень нерадиогенному изотопному составу содержащегося в нем свинца, близко соответствующему первичному Pb метеорита. В цитированной работе, напротив, получены радиогенные и сильно варьирующие значения для троилитов, что интерпретируется как результат земного загрязнения. Однако представляется весьма сомнительным, чтобы в низкотемпературных условиях земной поверхности загрязняющий свинец концентрировался в сульфидной фазе. В троилитах L-6 хондритов Modoc, Barwell и Harleton после поправки на радиогенную компоненту отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 18$, что почти соответствует современному земному свинцу. Таким образом, следует считать, что практически весь Pb в троилитах земной.

С другой стороны, намечается корреляция между степенью „радиогенности“ свинца в троилите и в валовом метеорите. Такая ситуация может возникнуть при достаточно высокотемпературном метаморфическом воздействии с перераспределением радиогенного свинца внутри метеорита и его захватом в троилит. Аналогичный эффект наблюдается при метаморфизме земных пород и приводит к „аномальным“ изотопным составам Pb в галенитах и полевых шпатах. Если такое перераспределение имело место в геологически недавнее время, оно не должно было изменить Pb-Pb изохронный возраст метеоритов, который по современным оценкам лежит в интервале 4.55–4.57 млрд. лет. Применение трехкоординатного метода расчета (Овчинникова, Неймарк, 1981), для которого не требуется

внесение поправки на первичный Pb , также дало возрастной результат 4.57 млрд. лет.

Вторая важнейшая проблема, пути к решению которой могут быть намечены с помощью $U-Pb$ изотопно-геохимических данных, связана с возрастом земного ядра. Дело в том, что уран и свинец в процессе отделения металлической фазы от силикатной ведут себя по-разному. Свинец может концентрироваться в металле, присутствие в котором серы в еще большей степени способствует отделению халькофильного Pb . Уран же обогащает остаточную силикатную фазу, что приводит к увеличению U/Pb отношения в силикате в процессе отделения металлической фазы. В. Оверсби и А.Е. Рингвуд (Over-sby, Ringwood, 1971) экспериментально определили величину коэффициента распределения Pb в системе металл-силикат (D), равную 2.5 ± 0.5 , что позволило им оценить время от аккреции Земли до сегрегации ядра величиной порядка 10^8 лет. Основываясь на этом же значении коэффициента распределения Pb и на данных об изотопном составе Pb в современных океанических вулканитах, Р. Фоллмер (Vollmer, 1977) получил временной интервал для процесса формирования ядра Земли в $5 \cdot 10^8$ лет. К оценке возраста ядра порядка 4.47 млрд. лет пришли А. Ганкару, Дж. Вассербург (Gan-carz, Wasserburg, 1977) по данным об изотопном составе Pb в калиевых полевых шпатах (КПШ) гнейсов Амйтсок - наименее радиогенного свинца, обнаруженного к настоящему времени в породах Земли. По данным этих авторов, на ранних стадиях эволюции вещество Земли характеризовалось низким U/Pb отношением. Аналогичный вывод был сделан в работе Л.А. Неймарка, Ю.Д. Пушкарева (1982) по данным об изотопном составе Pb в КПШ ряда древних гранитоидов, причем геохимическая ненарушенность $U-Pb$ систем контролировалась по $Rb-Sr$ и $Sm-Nd$ данным для тех же объектов.

Следует отметить, что проблема возраста ядра Земли теснейшим образом связана с принятием модели либо гомогенной, либо гетерогенной аккреции Земли. Используемые термины предполагают не полную однородность или неоднородность первичного вещества планеты, а отражают разные точки зрения на последовательность аккреции силикатного материала: либо на „готовое“ железное ядро (гетерогенная аккреция), либо аккумуляция железо-силикатных агрегатов с последующим отделением ядра (гомогенная аккреция). Таким образом, отличие состоит либо в предположении об изначально „расслоенной“ планете, либо о формировании геосфер в ходе ее последующей эволюции. Первой точки зрения придерживался А.П. Виноградов (1975), считавший, что в протопланетном облаке возможен чисто конденсационный рост железного ядра. Модели изначально расслоенной Земли предлагались еще в ряде работ (Соботович, 1984; Tur-ekian, Clark, 1969; Hanks, Anderson, 1969). К модели гетерогенной аккреции приводят также данные по изучению элементных и изотопных соотношений благородных газов в Земле и различных типах метеоритов (Толстихин, 1980; Шуколюков, 1983).

Однако модели гетерогенной аккреции подвергаются серьезной критике со стороны исследователей, занимающихся теорией аккумуляции и конденсации протопланетного вещества (Левин, 1972; 9

Сафронов, 1975; Витязев и др., 1977; Сафронов, 1982; Витязев, 1982). С петрологических и геохимических позиций модель гомогенной аккреции достаточно убедительно обоснована в работах А.Е. Рингвуда (Рингвуд, 1982 и ссылки в ней). Как указывает А. Витязев (1982), с динамической точки зрения образование железных ядер планет, на которые потом аккумулируется силикатное вещество мантии, крайне маловероятно. В этой же работе отмечается, что прежде чем произойдет увеличение массы зародыша планеты в два раза, более 90% вещества пройдет через неоднократное дробление, нагрев и слабую метаморфизацию еще до выпадения на планету. По мере роста зародыша остающееся в зоне питания вещество вследствие метаморфизации с потерей летучих, частичного плавления на поверхности и в недрах планетезималей будет все более отличаться от первичного вещества. Поэтому при поиске возможных „кандидатов“ на роль первичного вещества Земли среди конкретных классов метеоритов, вероятно, не следует ожидать полного совпадения гео- и космохимических характеристик, а нужно пытаться понять, как указанные процессы могли изменить состав первичного вещества и привести к тому, что наблюдается в Земле.

Многочисленные экспериментальные данные по изотопному составу рудного свинца и первичного Pb пород различного возраста и из разных регионов Земли дают оценку величины $^{238}U/^{204}Pb$ в мантийном источнике пород и руд порядка $\mu = 8$ с очень небольшими отклонениями от этого значения (Неймарк, 1983 и ссылки в ней). Удивительное постоянство этой величины (вариации не превышают 10–15%) для совершенно различных участков планеты может указывать либо на первичную однородность вещества Земли в отношении распределения U и Pb , либо на то, что гомогенизация произошла в ходе дальнейшей эволюции. Однако данные для архейской мантии (Jahn e.a., 1980) показывают, что уже на рубеже 3.7 млрд. лет назад величина μ варьировала достаточно слабо, а данные для современных океанических вулканитов (Sun, 1980), наоборот, дают большой разброс. Таким образом, эволюция мантии во времени способствует не гомогенизации U и Pb , а, наоборот, созданию гетерогенностей.

Для глобальной начальной гомогенизации нужен мощный энергетический источник, в качестве которого разумно предполагать гравитационную энергию, выделявшуюся при сегрегации металлического ядра на ранних стадиях эволюции Земли. Однако если такой процесс не сопровождается почти полным плавлением с интенсивным перемешиванием, все же трудно ожидать столь эффективной гомогенизации U и Pb , ведь в обычных хондритах и ахондритах величина μ варьирует почти на три порядка. Это заставляет рассматривать в качестве первичного вещества Земли классы метеоритов, характеризующихся значительно меньшими вариациями U/Pb отношения, например углистые хондриты.

Абсолютное значение $\mu = 8.0$ в мантии, однако значительно больше, чем в наиболее примитивных, характеризующихся солнечными распространенностями элементов CI хондритах, для которых

$\mu = 0.15$. Из этого следует, что силикатная часть Земли примерно в 50 раз обеднена свинцом относительно урана по сравнению с CI хондритами. Возникает вопрос, не может ли наблюдаемое различие вызвано эффективным захватом Pb металлической фазой в процессе формирования ядра из первоначально гомогенного вещества, отвечающего по составу CI хондритам? Обычно считается, что уран не входит в металлическую фазу, на что указывают данные об очень низких концентрациях этого элемента в железных метеоритах — порядка $3 \cdot 10^{-12}$ г/г (Morgan, 1971). Несколько более высокие значения — $5 \cdot 10^{-12}$ — $2 \cdot 10^{-10}$ г/г, полученные недавно (Chen, Waserburg, 1983), все же слишком малы, чтобы их следовало учитывать при рассмотрении перераспределения урана между ядром и мантией.

Вычислить изменение величины μ в Земле в результате захвата части свинца ядром можно с помощью формулы (Vollmer, 1977)

$$\mu_E = \frac{\mu_M (1 - b_0)}{b_0 D_{Pb} + 1 - b_0},$$

где μ_E — $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ для Земли в целом; μ_M — то же отношение в мантии; b_0 — массовая доля современного ядра, равная 0.32. Тогда для интервала величин D_{Pb} 1–5 и $\mu_M \approx 8.0$ получим оценку μ_E в пределах 1.86 — 5.44. Таким образом, в рамках принятых предположений для D_{Pb} (напомним, что экспериментальное значение этого параметра $D_{Pb} = 2.5 \pm 0.5$) получена оценка μ Земли, в $12 \div 36$ раз превышающая эту величину для CI хондритов. Из этого следует, что скорее всего процесс захвата Pb ядром не может объяснить повышенное значение μ в мантии по сравнению с наиболее примитивными CI хондритами.

Рассмотрение величин μ позволяет сравнивать лишь отношения концентраций, а нас также интересуют их абсолютные значения для Земли. Концентрацию урана обычно оценивают по экспериментально измеряемой величине теплового потока из недра планеты. Так, в работе Р.О'Найенса, Р.Панкхерста (O'Nions, Pankhurst, 1978) на основании значения теплового потока $1.95 \cdot 10^{-6}$ кал·см⁻²·с⁻¹ получена концентрация урана в силикатной части Земли 0.046 мкг/г. Однако оценка концентраций радиоактивных элементов в мантии, по данным геотермии, может быть завышенной. Как отмечается в работе А.А.Смыслова (1983), между генерацией радиогенного тепла и фиксируемым тепловым потоком нет прямой пропорциональной зависимости. Вклад радиогенной составляющей может колебаться от 50–60 до 10% и ниже. Поэтому значение концентрации урана для мантии 0.046 мкг/г может являться лишь верхним пределом этой величины. Другая возможность оценки концентрации урана может быть получена на основании имеющихся экспериментальных геохимических данных.

Концентрация урана в мантии может быть охарактеризована по результатам изучения содержащихся в щелочных базальтах океанических островов глубинных нодулей перцолитового состава, кото-

рые могут быть представительными в отношении обедненной мантии. По усредненным данным, приведенным в работе С.М. Кравченко (1983), концентрация U в глубинных нодулях равна 0,0212 мкг/г при вариации от 0,0086 до 0,032 мкг/г. Это значение в два раза меньше величины, получаемой по геотермическим данным. Аналогичный интервал концентраций U получен для включений в щелочных базальтах (Haines, Zartman, 1973) и в кимберлитах Южной Африки (Kramers, 1977).

Возможен также другой путь оценки концентраций урана в мантии с использованием экспериментальных данных по породам, являющимся мантийными выплавками, и применением законов перераспределения элементов-примесей при магматической дифференциации. Уран и свинец являются несовместимыми (некогерентными) элементами и, так же как и вся группа крупноионных литофильных элементов, при частичном плавлении мантийного субстрата эффективно концентрируются в жидкой фазе. Перераспределение микрокомпонента при равновесном парциальном плавлении описывается уравнением (Allegre, Minster, 1978)

$$C_L / C_0 = [D + F(1 - D)]^{-1},$$

где C_L - концентрация элемента в жидкой фазе; C_0 - его начальная концентрация в исходной твердой фазе; F - массовая доля жидкой фазы (степень парциального плавления); D - комбинированный коэффициент распределения микрокомпонента, равный отношению средневзвешенной концентрации элемента в кристаллах к концентрации в равновесной с ними магме.

Используя данные М. Тацумото (Tatsumoto, 1978) о концентрации урана в толеитовых базальтах срединно-океанических хребтов (MORB) 0,07-0,10 мкг/г, принимая для урана коэффициент распределения в системе перидотит-базальт равным 0,001 - 0,002 и считая MORB 20-25%-й выплавкой, получаем оценку концентрации U в источнике MORB - 0,014 - 0,025 мкг/г. Аналогичный расчет для щелочных базальтов океанических островов, средняя концентрация урана для которых равна 0,68 мкг/г (Кравченко, 1983), с учетом того, что они являются 5%-й выплавкой, дает несколько большее значение - 0,035 мкг/г. Различия в оценках связаны с тем, что MORB представляют выплавки из обедненной мантии, а щелочные базальты - из необедненной. Отметим, что обе эти оценки приблизительно совпадают с данными по перцолитовым нодулям и значительно ниже величины, принимаемой по геотермическим данным. В дальнейших расчетах мы будем использовать среднюю для всех полученных оценок величину концентрации урана в мантии - 0,025 мкг/г. Отметим, что принимаемое нами значение очень близко совпадает с расчетной величиной концентрации урана для необедненной мантии (0,022 мкг/г), полученной в работе И.Я. Азбель (1983) на основании четырехрезервуарной модели С. Якобсена и Дж. Вассербурга (Jacobsen, Wasserburg, 1979) с дополнительным учетом современных данных по геохимии благородных газов для U-He и K-Ar систем.

Считая, что металлическое ядро Земли урана не содержит, получаем оценку средней концентрации урана в веществе нашей планеты — 0.017 мкг/г. Исходя из приведенных ранее пределов для величины μ в Земле от 1.9 до 5.4, получаем интервал концентраций ^{204}Pb от 0.003 до 0.009 мкг/г. Рассмотрим, как эти величины соотносятся с концентрациями U и Pb в различных типах метеоритов. Результаты такого сопоставления представлены на рис. 1. Данные взяты из опубликованных работ (по метеоритам из: Gale e.a., 1972; Tatsumoto e.a., 1973; Tilton, 1973; Tatsumoto e.a., 1976; Unruh e.a., 1977; Manhès, Allegre, 1978; Gale e.a., 1979; Abranches e.a., 1980; Unruh, 1982; Bogard e.a., 1983; для Луны из: Nunes e.a., 1974; для земных пород из: Tatsumoto, 1978; Sun, 1980; Справочник ..., 1982). На рисунке показаны также полученные нами оценки средних концентраций Pb и U в веществе Земли (BULK Earth).

Логарифмические координаты выбраны по ряду причин. Во-первых, из-за широких пределов вариации величин, откладываемых по осям. Во-вторых, в связи с тем что магматическая дифференциация должна приводить к получению на бинарной логарифмической диаграмме прямолинейных зависимостей, что вызвано спецификой закономерностей перераспределения Pb и U в этом процессе (Неймарк, 1983). Для свинца используется не валовое значение, а концентрация ^{204}Pb , чтобы исключить дополнительную корреляцию между U и Pb за счет радиогенной составляющей свинца. Удобство предлагаемой диаграммы заключается также в возможности нанесения на нее изолиний величины μ , которые в этом случае будут представлены серией параллельных прямых с углом наклона 45° .

В характере расположения на рис. 1 данных отражается все разнообразие гео- и космохимических свойств свинца и урана. Прежде всего это литофильный характер этих элементов, большая величина ионного радиуса которых заставляет их вести себя сходным образом при процессах частичного плавления пород основного состава с концентрацией обоих элементов в жидкой фазе. Такой процесс должен приводить к получению на рассматриваемой диаграмме линейного тренда с наклоном +1 („геохимический тренд“).

Несмотря на ряд сходных черт в геохимических свойствах, уран и свинец резко различаются по своим космохимическим характеристикам. Уран — типично нелетучий элемент, концентрирующийся в так называемых „высокотемпературных конденсатах“. Свинец, наоборот, весьма летуч и обогащает низкотемпературную фазу. В связи с этим процесс разделения U и Pb при конденсации из газовой фазы должен приводить к получению тренда с отрицательным наклоном („космохимический тренд-1“).

Третий тип процессов, способствующих разделению U и Pb, — потеря летучих компонентов без значительного изменения суммарной массы системы. В таком случае концентрация урана будет изменяться слабо, а содержание Pb может значительно варьировать в зависимости от степени потерь летучих, что должно приводить к

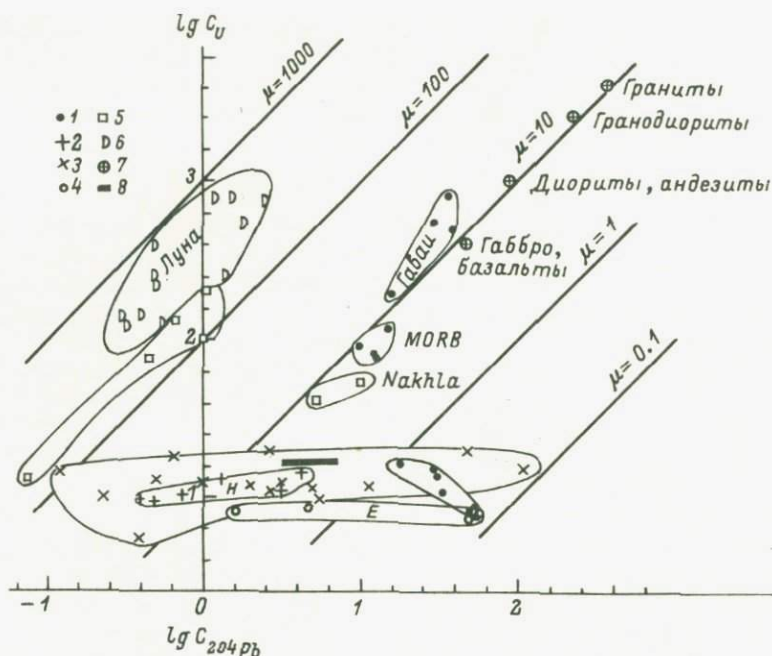


Рис. 1. Соотношение концентраций U и Pb в различных типах метеоритов, лунных и земных базальтах.

1 - углистые; 2 - бронзитовые; 3 - гиперстеновые; 4 - энстатитовые хондриты; 5 - базальтовые ахондриты; 6 - лунные базальты; 7 - различные магматические породы Земли (средние данные); 8 - оценка „валового“ состава Земли.

получению на рассматриваемой диаграмме горизонтально расположенных трендов („космохимический тренд-II“).

Процессы всех трех типов находят отражение в специфике расположения точек на рис. 1. Для лунных базальтов, богатых свинцом ахондритов (эвкритов) и земных базальтов, наблюдаются линейные тренды с наклоном +1 - типичные „геохимические“ тренды магматической дифференциации. Отличие между ними состоит лишь в том, что лунные базальты и эвкриты являются дифференциатами вещества с значительно более высоким U/Pb отношением, чем земные породы. При этом концентрации U и Pb изменяются симбатно и возрастают на 1-2 порядка в ряду дифференциации.

Второй тип зависимости („космохимический тренд-I“) выявляется для углистых хондритов. С повышением петрографического типа в этих метеоритах возрастает концентрация урана и падает концентрация свинца. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что в этих метеоритах в разных пропорциях смешаны высоко- и низкотемпературные конденсаты и скорее всего не может быть обусловлен частичной потерей летучих, так как в этом случае концентрация урана изменялась бы в меньшей степени, а свинца - в большей.

Третий тип зависимости („космохимический тренд - II“) характерен для обыкновенных хондритов - сравнительно узкий интервал значений концентрации урана при значительных вариациях в содержании свинца. Как уже отмечалось, такой характер распределения точек возможен при частичной потере летучих без значительного изменения массы системы, скажем, в результате интенсивной ударной переработки вещества. Некоторые систематические различия в концентрациях урана, с одной стороны, между энстатитовыми хондритами, с другой - гиперстеновыми и бронзитовыми могут отражать отличия в первичном относительном содержании высоко- и низкотемпературных конденсатов. Следует отметить, что аналогичным образом (вдоль горизонтального тренда) будут смешаться точки при перераспределении Pb между металлом и силикатом при удалении из системы металла.

Область полученных в настоящей работе значений концентраций U и Pb в „валовом“ веществе Земли располагается несколько левее области, занимаемой углистыми хондритами, демонстрируя некоторый дефицит свинца по сравнению с $C3V$ хондритами. При этом оценочная концентрация урана в Земле практически не превышает концентрации этого элемента в углистых хондритах высоких петрографических типов. Поэтому, по мнению автора настоящей статьи, для объяснения концентрационных и изотопных соотношений U и Pb в Земле нет необходимости привлекать ахондритовый материал в качестве одной из возможных компонент протоземного вещества. Достаточно лишь предположить, что исходное вещество типа $C3V$ хондритов в процессе ударной переработки до, а возможно, и во время аккреции Земли потеряло часть летучих, в том числе свинца. Затем в гравитационном поле растущей планеты из этого вещества отделилась металлическая фаза, образовавшая ядро. На возможность такого отделения указывают экспериментальные данные (Kushiro, Seitz, 1974) по воздействию в высоких $P-T$ условиях на $C3V$ метеорит Allende.

Вопрос о привлечении ахондритов в качестве исходного материала для построения силикатной мантии Земли, что необходимо для объяснения кажущегося избытка урана и объяснения величины μ в Земле порядка 8, представляется не вполне корректно поставленным. Во-первых, как мы пытались показать, имеет место не избыток урана, а дефицит свинца. Во-вторых, в богатых Ca ахондритах (например, эвкритях) концентрация урана варьирует более, чем на порядок, и становится неясным, какой именно ахондрит выбирать в качестве „строительного материала“. Так, например, в эвкрите Juvinas (Mahnes, Allegre, 1980) концентрация урана варьирует от 0.006 до 0.1 мкг/г.

Однако на рис. 1 не представлены данные для бедных Ca ахондритов, так как в литературе нет данных об изотопном составе Pb в этих объектах. Попытаемся восполнить этот пробел, используя для построения аналогичной диаграммы данные о концентрации в метеоритах таллия - элемента, гео- и космохимические свойства которого очень сходны с Pb . Концентрационные соотношения U и

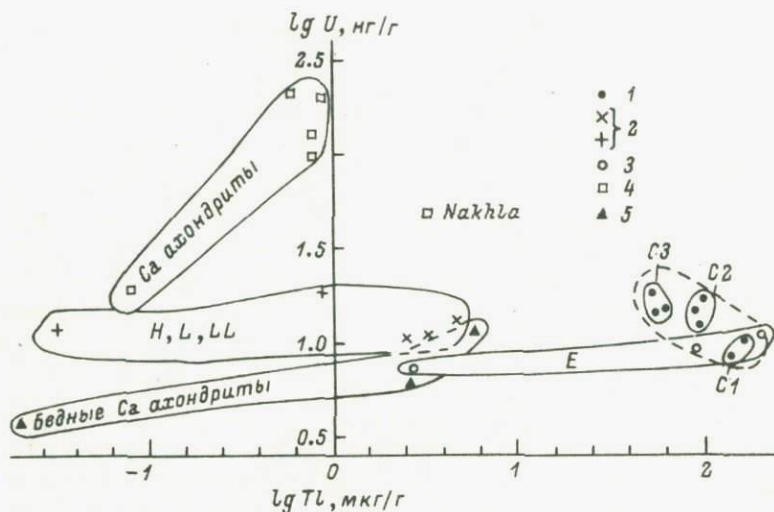


Рис. 2. Соотношение концентраций U и Tl в различных типах метеоритов.

1 - углистые; 2 - обыкновенные (H, L, LL); 3 - энстатитовые (E) хондриты; 4 - богатые Ca базальтовые; 5 - бедные Ca ахондриты.

Tl в различных типах метеоритов представлены на рис.2 с использованием данных, суммированных в работе Б.Мейсона (Mason, 1979).

Из представленных на рис.2 результатов видно, что картина распределения Tl относительно U очень сходна с тем, что наблюдалось для свинца. Нанесенные на эту диаграмму данные для бедных Ca ахондритов показывают, что эти объекты характеризуются очень низкими концентрациями урана и их добавка в протоземное вещество не может повысить в нем U/Pb отношение.

Исключением из рассмотренных богатых Ca ахондритов является ахондрит Nakhla, данные для которого на U-Tl диаграмме (см. рис.2) резко отклоняются от поля для остальных базальтовых ахондритов, а на U-Pb графике точно попадают на геохимический тренд, характерный для земных пород. Следует отметить, что этот метеорит имеет существенно более „молодой“ возраст (порядка 1.3 млрд. лет) по сравнению с эвкритами и по своим химическим и петрологическим особенностям близко соответствует земным MORB. Эти факты позволили высказать предположение о том, что этот метеорит мог образоваться на сравнительно крупном, хорошо дифференцированном теле, таком как Марс (Nakamura e.a., 1982). Как отмечается в работе Р.Керра (Kerr, 1983), марсианское происхождение может быть приписано и таким ахондритам, как шерготиты. Естественно, что такие ахондриты не могут рассматриваться в качестве исходного вещества Земли, но их химические и изотоп-

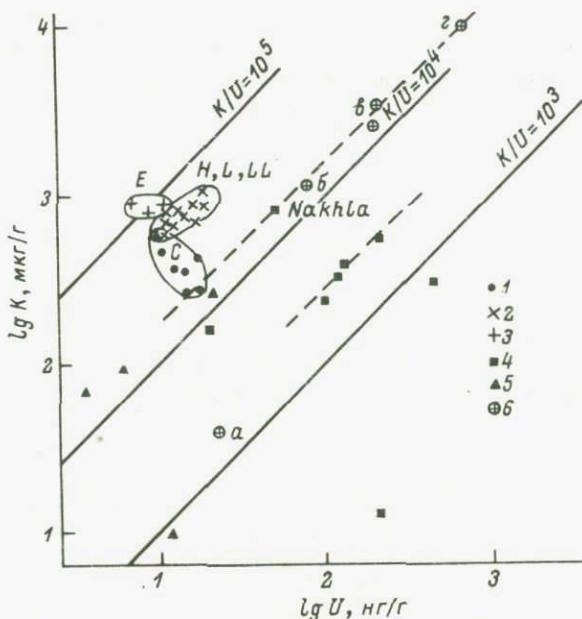


Рис. 3. Соотношение концентраций U и K в различных типах метеоритов и земных породах мантийного происхождения.

1 - углистые, 2 - обыкновенные, 3 - энстатитовые хондриты; 4 - богатые Sr и 5 - бедные Sr ахондриты; 6 - земные породы: перцолиты (а), MORB (б), аномальные толеиты (в), щелочные базальты океанических островов (г).

ные характеристики могут свидетельствовать о сходстве процессов эволюции вещества в планетах земной группы.

Еще один аргумент в пользу ахондритовой природы мантии Земли выдвигается на основании того, что величина K/U отношения в породах Земли, принимаемая равной $1 \cdot 10^4$, значительно выше этого отношения в хондритах. Рассмотрение же исходных аналитических данных показывает, что это не совсем так. На рис. 3 представлены данные по концентрации K и U в различных типах метеоритов (Mason, 1979) и в некоторых породах Земли (Кравченко, 1983). Из представленных результатов отчетливо видно, что для таких земных пород, как щелочные базальты океанических островов и MORB, это отношение ($1.6 \cdot 10^4$ и $1.4 \cdot 10^4$ соответственно) очень близко к величине K/U отношения в углистых хондритах СЗ. Так, для СЗV метеорита Allende величина этого отношения - $1.8 \cdot 10^4$, а для СЗV метеорита Mokoia - $1.55 \cdot 10^4$. Для обыкновенных же хондритов это отношение, действительно, существенно выше ($4.1 - 7.4 \cdot 10^4$). Данные для ахондрита Nakhla на этом графике также укладываются на „земной“ тренд вблизи от точки, соответствующей MORB.



Однако данные о концентрации К и U в мантийных перцолитовых нодулях расположены в стороне от тренда для базальтов и характеризуются достаточно низким К/U отношением, порядка $1.9 \cdot 10^3$, что обусловлено не повышенной концентрацией урана, а пониженной концентрацией калия. Поэтому проблема низкого (по сравнению с хондритами) содержания калия в Земле как будто остается, но приобретает несколько иной характер. Нужно объяснять не величину $K/U = 1 \cdot 10^4$, более низкую, чем в обыкновенных хондритах, а значение $1.2 \cdot 10^3$, на порядок меньшее, чем в СЗV хондритах. Существуют гипотезы о том, что К может проявлять халькофильные свойства и входить в состав сульфидной фазы ядра Земли (Маракушев, Перчук, 1972) либо, что в составе ядра существуют силикаты с высоким содержанием К (Пушкарев, 1983). По мнению автора настоящей работы, не менее эффективным механизмом удаления калия из протовещества Земли может являться потеря этого умеренно летучего элемента при интенсивной ударной переработке планетезималей. На то, что такой механизм возможен, указывают данные работы Л. Алаэртса и Э. Андерса (Alaerts, Anders, 1979), в которой экспериментально изучалось термальное выделение Tl, Bi и In из хондритов. В этой работе установлено, что из СЗV метеорита Allende при температуре 400–700°C происходит потеря 80% Bi и 86% Tl. О том, что такой же процесс возможен для свинца и калия, свидетельствует специально разработанная методика для выделения Pb из горных пород, основанная на нагревании материала в вакууме или в восстановительных условиях (Соботович, Комаристый, 1976; Неймарк, 1983а). Существенно, что на холодильнике, с которого при этих экспериментах снимается возгон Pb, обычно конденсируется также большое количество щелочных металлов и в первую очередь калия. Однако летучесть калия не столь высока, чтобы объяснить понижение К/U отношения на порядок.

Характер распределения редкоземельных элементов в глубинных перцолитовых нодулях показывает, что для образцов с низкими концентрациями калия (меньше 100 мкг/г) характерно обеднение наиболее несовместимыми легкими редкими землями и в первую очередь лантаном. При этом выявляется линейная связь логарифмов концентраций К и La (рис. 4), на который нанесены данные из работ (Frey, Prinz, 1978; Jagoutz, e.a., 1979). С помощью этого графика можно оценить концентрацию К в недифференцированной мантии, задавшись определенной концентрацией La. Как это было показано для U, концентрации нелетучих несовместимых элементов в Земле хорошо соответствуют таковым в СЗV хондритах, содержание La в которых лежит в пределах 0.44–0.46 мкг/г. Тогда, принимая, что La и К не входят в металлическую фазу ядра, и умножая эту концентрацию La на 1.46 (отношение массы Земли к массе мантии), получаем оценку концентрации К в мантии порядка 300 мкг/г. Принятие этой величины приводит к отношению $K/U = 1.2 \cdot 10^4$, что создает с этим отношением в современных океанических вулканитах.

Концентрационные соотношения ряда элементов в Земле
и углистых хондритах C3V

Параметры	Земля в целом	Кора + мантия	Ядро	C3V хондриты
Масса ($\cdot 10^{25}$ г)	598.4	409.4	189	-
U	0.017	0.025	0	0.013-0.019
^{204}Pb	0.003-0.009	0.003	0.003-0.022	0.015-0.030
K	205	300	0	250-420
Rb	0.435	0.636	0	1.04-1.36
Sr	15.0	21.9	0	12.0-17.0
μ	1.8-5.4	8.0	0	0.5-1.0
K/U	$1.2 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^4$		$(1.6-1.8) \cdot 10^4$
Rb/Sr	0.029	0.029	-	0.07-0.10
K/Rb	470	470	-	244-293

Примечание. Концентрации элементов в мкг/г.

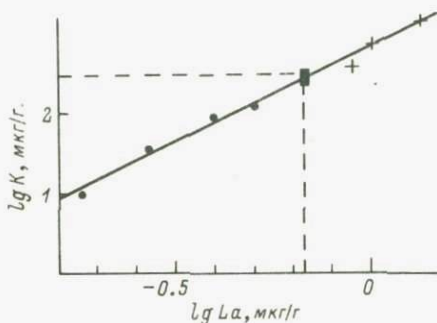


Рис. 4. Соотношение концентраций K и La в некоторых перцолитовых нодулях мантийного происхождения.

Далее, полагая, что U/Sr отношение в мантии соответствует хондритовому (Sr — также нелетучий литофильный элемент) и, считая, что $Rb/Sr = 0.029$ (De Paolo, Wasserburg, 1977), получаем концентрации Rb и Sr в мантии.

Совокупность всех полученных в настоящей работе оценок концентраций ряда элементов в Земле по сравнению с углистыми хондритами $C3V$ представлена в таблице. Кратко повторим, на чем основаны приведенные в таблице величины:

- а) концентрация урана оценена по экспериментальным данным для земных пород (перцолитовые нодули и океанические вулканиты);
- б) концентрация свинца получена с учетом величины μ в мантии и захвата части Pb в ядро;
- в) концентрация калия оценена по экспериментальным данным по мантийным нодулям;
- г) концентрация стронция найдена по U/Sr отношению, которое считалось равным хондритовому, а концентрация рубидия — из соотношения $Rb/Sr = 0.029$;
- д) все рассмотренные элементы, кроме Pb , не входят в состав ядра Земли.

Из представленных в таблице результатов следует, что концентрации нелетучих литофильных элементов в Земле практически соответствует этим величинам в $C3V$ хондритах. Для летучих литофильных элементов фактор обеднения, равный отношению концентраций в $C3V$ хондритах к земным, для K , Rb и Pb составляет соответственно 1.5, 2.8 и 6.0, что согласуется с относительной летучестью этих элементов. Однако можно считать, что для значительно более летучего свинца фактор обеднения мог бы быть несколько больше. Полученное значение может быть связано с завышением принятого нами количества Pb , захваченного металлической фазой ядра Земли.

Из всей совокупности рассмотренных в настоящей работе современных уран-свинцовых данных по земным образцам и метеоритам можно сделать следующие основные выводы.

1. Возраст Земли оценивается временным интервалом 4.45–4.55 млрд. лет, причем процесс формирования ядра планеты происходил в ходе аккреции или непосредственно после ее окончания и занимал не более $5 \cdot 10^8$ лет.

2. Концентрационные соотношения U и Pb и данные об изотопном составе свинца не противоречат тому, что первичное вещество Земли было представлено относительно гомогенным материалом типа C3V углистых хондритов, который потерял значительную часть летучих компонентов в результате интенсивной ударной переработки на допланетной стадии или в процессе аккреции Земли.

Л и т е р а т у р а

А з б е л ь И.Я. Эволюция изотопных систем Земли. III. Модель, объединяющая Rb-Sr, Sm-Nd, U-He и K-Ar системы. - В кн.: Геохимия радиогенных изотопов на ранних стадиях эволюции Земли. М., 1983, с.218-229.

В и н о г р а д о в А.П. Образование металлических ядер планет. - Геохимия, 1975, № 10, с.1427-1431.

В и т я з е в А.В., Л ю с т и х Е.Н., Н и к о л а й - ч и к В.В. Проблема образования ядра и мантии. - Изв. АН СССР. Физика Земли, 1977, № 8, с.312.

В и т я з е в А.В. Фракционирование вещества в ходе образования и эволюции Земли. - Изв. АН СССР. Физика Земли, 1982, № 6, с.52-68.

Г е р л и н г Э. К. К вопросу о возрасте Земли по радиоактивным данным. - ДАН СССР, 1942, т.34, № 9, с.281-284.

К р а в ч е н к о С.М. Уран и торий в магматических породах океанических областей. - В кн.: Проблемы радиогеологии. М., 1983, с.76-98.

Л е в и н Б.Ю. Происхождение Земли. - Изв. АН СССР. Физика Земли, 1972, № 7, с.1-26.

Л ю б и м о в а Е.А. Радиогенное тепло Земли. - В кн.: Проблемы радиогеологии. М., 1983, с.265-275.

М а р а к у ш е в А.А., П е р ч у к Л.Л. Происхождение и эволюция трансмагматических и метаморфических флюидов. - В кн.: I геохимический конгресс. М., 1972, т.2, с.125-134.

Н е й м а р к Л.А., П у ш к а р е в Ю.Д. Модель эволюции изотопного состава Pb в однородном мантийном резервуаре. - В кн.: IX Всесоюзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии / Тез. докл. М., 1982, т. I, с.15-16.

Н е й м а р к Л.А. О методике фракционной возгонки свинца. - В кн.: Новые методические разработки в области геохронологии и изотопной геологии / Труды ВСЕГЕИ, Нов. сер., 1983а, т.218, с.57-66.

Н е й м а р к Л.А. Геохимические аспекты изохронной модели уран-свинцового метода датирования по породе в целом. - В кн.: Методы изотопной геологии. М., 1983б, с.129-130 (Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара).

Н е й м а р к Л.А. Количественные модели эволюции системы кора-мантия по изотопам Pb. - В кн.: Геохимия радиогенных изотопов на ранних стадиях эволюции Земли. М., 1983 в, с.151-166.

О в ч и н н и к о в а Г.В., Н е й м а р к Л.А. Проблема избыточного свинца в метеоритах. - Геохимия, 1981, № 8, с.1091-1102.

Овчинникова Г.В., Неймарк Л.А. Возможная изотопная гетерогенность первичного свинца различных тел Солнечной системы. - Метеоритика, 1983, № 42, с.34-39.

Пушкарёв Ю.Д. Геохимия изотопов стронция, свинца и неодима в связи с эволюцией системы кора-мантия. - В кн.: Геохимия радиогенных изотопов на ранних стадиях эволюции Земли. М., 1983, с.97-150.

Рингвуд А.Е. Происхождение Земли и Луны. / Пер. И.В. Матвеевой. Под ред. А.А. Ярошевского. М., 1982. 293 с.

Сафронов В.С. Длительность процесса формирования Земли и планет и ее роль в их геохимической эволюции. - В кн.: Космохимия Луны и планет, М., 1975, с.624.

Сафронов В.С. Современное состояние теории происхождения Земли.-Изв. АН СССР. физика Земли. 1982, № 6, с.5-24.

Смыслов А.А. О тепловом балансе литосферы. - В кн.: Проблемы радиогеологии. М., 1983, с.275-286.

Соботович Э.В., Комаристый А.А. Фракционная возгонка в свинцово-изохронном датировании. - Геохимия, № 2, с.211-217.

Соботович Э.В. Космохимическая модель происхождения Земли. - Геол. журн., 1984, т.44, № 2, с.112-123.

Справочник по изотопной геохимии / Э.В.Соботович, Е.Н.Бартницкий, О.В.Цюнь и др. М., 1982. 183 с.

Толстихин И.Н. Происхождение и история летучих компонентов планет земной группы. - Апатиты, 1980. 54 с.

Шуклюков Ю.А. Радиогенные изотопы ксенона и ранняя дегазация Земли. - В кн.: Геохимия радиогенных изотопов на ранних стадиях эволюции Земли. М., 1983, с.242-256.

Branches M.C.B., Arden J.W., Gale N.H. Uranium-lead abundances and isotopic studies in the chondrites Richardson and Farnington. - Earth Planet. Sci. Lett., 1980, vol.46, N 3, p.311-322.

Alaerts L., Anders E. On the kinetics of volatile loss from chondrites. - Geochim. Cosmochim. Acta., 1979, vol.43, N 4, p. 547-553.

Allegre C.J., Minster J.F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes - Earth Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 38, N 1, p.1-25.

Arden J.W. Distribution of lead and thallium in the matrix of the Allende meteorite and the extent of terrestrial lead contamination in chondrites. - Earth. Planet. Sci. Lett., 1983, vol.62, N 3, p.395-406.

Bogard D.D., Unruh D.M., Tatsu-moto M. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and U-Th-Pb dating of separated clasts from the Abee E4 chondrite. - Earth. Planet. Sci. Lett., 1983, vol.62, p.132-146.

Bugnon M.-F., Tera F., Brown L. Are ancient lead deposits chronometers of the early

history of earth? - Ann. Rep. Dir. Dep. Terrestrial Magnetism, Carnegie Inst., 1979, p.346-352.

Chen J.H., Wasserburg G.J. The isotopic composition of silver and lead in two iron meteorites: Cape York and Grant. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, vol.47, N 10, p.1725-1737.

De Paolo D.J., Wasserburg G.J. The sources of island arcs as indicated by Nd and Sr isotopic studies. - Geophys. Res. Lett., 1977, vol.4, N 10, p.465-468.

Frey F.A., Prinz M. Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona: petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis. - Earth Planet. Sci. Lett., 1978, vol.38, N 1, p.129-176.

Froude D.O., Ireland T.R., Kinny P.D. e.a. Ion microprobe identification of 4100-4200 Myr-old terrestrial zircons. - Nature, 1983, vol.304, p.616-618.

Gale N.H., Arden J., Hutchinson R. Uranium-lead chronology of chondritic meteorites. - Natur.Phys.Sci., 1972, vol.240, N 99, p.56-57.

Gale N.H., Arden J.W., Hutchinson R. U-Rb studies of the Appley Bridge meteorite. - Naturwissenschaften, 1979, H.8, jahrg. 66, p.419-420.

Gancarz A.J., Wasserburg G.J. Initial Pb of Amitsoq gneiss, West Greenland, and implications for the age of the earth. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, vol.41, N 9, p.1283-1301.

Haines E.L., Zaitman R.E. Uranium concentration and distribution in six peridotite inclusions of probable mantle origin. - Earth Planet. Sci. Lett., 1973, vol.20, N 1, p.45-53.

Hanks T.C., Anderson D.L. The early thermal history of the Earth. - Phys. Earth. Planet. Inter. 1969, vol.2, N 1, p.19-28.

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. The mean age of mantle and crustal reservoirs. - J.Geophys. Res., 1979, vol.84, N B13, p.7411-7427.

Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H. e.a. The abundances of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. - X Lunar Planet. Sci. Conf., Houston, 1979, pt 2, p.610-612.

Jahn B.M., Vidal P., Tilton G.R. Archaean mantle heterogeneity: evidence from chemical and isotopic abundances in Archaean igneous rocks. - Phil. Trans. Roy.Soc., London, 1980, vol. A 297, N 1431, p.353-364.

K e r r R.A. A lunar meteorite and maybe some from Mars. - Science, 1983, vol.220, N 4594, p.288-289.

K r a m e r s J.D. Lead and strontium isotopes in cretaceous kimberlites and mantle-derived xenolites from Southern Africa. - Earth Planet. Sci. Lett., 1977, vol.34, N 3, p.419-431.

K u s h i r o I., S e i t z M.G. Experimental studies on the Allende chondrite and the early evolution of terrestrial planets. - Carnegie Inst. Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab., Washington, 1974, p.448-451.

M a n h e s G., A l l e g r e C.J., D u p r e B., H a m e l i n B. Lead-lead systematics, the "age of the Earth" and the chemical evolution of our planet in a new representation space. - Earth Planet. Sci. Lett., 1979, vol.44, N 1, p.91-104.

M a n h e s G., A l l e g r e C.J. Time difference as determined from ratio lead-207 to lead-206 in concordant meteorites. - Meteoritics, 1978, vol.13, N 4, p.543.

M a n h e s G., A l l e g r e C.J. U-Th-Pb systematics of the Juvinas achondrite. - Meteoritics, 1980, vol.15, N 4, p.329.

M a s o n B. Data of geochemistry. Cosmochemistry. Part 1. Meteorites. - Geol. Surv. Prof. Pap., 1979, vol.440-B-1, 131 p.

M o r g a n J.W. Handbook of elemental abundances in meteorites. /Ed. Mason B., Gordon and Breach Sci. Publ., 1971, p.529-548.

N a k a m u r a N., U n r u h D., T a t s u m o t o M., H u t c h i s o n R. Origin and evolution of the Nakhla meteorite inferred from the Sm-Nd and U-Pb systematics and REE, Ba, Sr, Rb and K abundances. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, vol.46, N 9, p.1555-1573.

N u n e s P.D., T a t s u m o t o M., U n r u h D.M. U-Th-Pb systematics of some Apollo 17 lunar samples and implications for a lunar basin excavation chronology. - Proc.V Lunar. Conf., Suppl.5, Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, vol.2, p.1487-1514.

O'N i o n s R.K., P a n k h u r s t R.J. Early archaean rocks and geochemical evolution of Earth's crust. - Earth Planet. Sci. Lett., 1978, vol.38, N 1, p.211-236.

O v e r s b y V.W., R i n g w o o d A.E. Time of formation of the earth's core. - Nature, 1971, vol.234, p.463-465.

P a t t e r s o n C. Ages of meteorites and the earth. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, vol.10, p.230-237.

S u n S.S. Lead isotopic study of young volcanic rocks from midoceanic ridges, ocean islands and island arcs. - Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1980, vol. A 237, N 1431, p.409-445.

T a t s u m o t o M., K n i g h t R.J., A l l e g r e C.J. Time difference in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. - Science, 1973, vol.180, p.1279-1283.

T a t s u m o t o M., U n r u h D.M., D e s b o r o u g h G.A. U-Th-Pb and Rb-Sr systematics of Allende and U-Th-Pb systematics of Orgueil. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, vol.40, p.617-634.

T a t s u m o t o M. Isotopic composition of lead in oceanic basalt and its implication to mantle evolution. - Earth Planet. Sci. Lett., 1978, vol.38, N 1, p.63-87.

T e r a F. Aspects of isochronism in Pb isotope systematics - application to planetary evolution. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, vol.45, N 9, p.1439-1448.

T e r a F. U-Th-Pb in chondrites - evidence of elemental mobilities and the singularity of primordial Pb. - Earth Planet. Sci. Lett., 1983, vol.63, N 2, p.147-166.

T i l t o n G.R., S t e i g e r R.H. Mineral ages and isotopic composition of primary lead at Manitouwadge, Ontario. - J. Geophys. Res., 1969, vol.74, p.2118-2132

T i l t o n G.R. Isotopic lead ages of chondritic meteorites. - Earth Planet. Sci. Lett., 1973, vol.19, p.321-329.

T u r e k i a n K., C l a r k S.P. Inhomogeneous accumulation of the Earth from the primitive solar nebula. - Earth Planet. Sci. Lett., 1969, vol.6, N 2, p.346.

U n r u h D.M., N a k a m u r a N., T a t s u m o t o M. History of the Pasamonte achondrite: relative susceptibility of the Sm-Nd, Rb-Sr and U-Pb systems to metamorphic events. - Earth Planet. Sci. Lett., 1977, vol.37, N 1, p. 1-12.

U n r u h D.M. The U-Th-Pb age of equilibrated L chondrites and a solution to the excess radiogenic Pb problem in chondrites. - Earth Planet. Sci. Lett., 1982, vol.52, N 1, p.75-94.

V o l l m e r R. Terrestrial lead isotopic evolution and formation time of the Earth's core. - Nature, 1977, vol.270, N 5633, p.144-147.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ИЗОТОПОВ БЛАГОРОДНЫХ
ГАЗОВ В ПРОТОЗЕМНОМ ВЕЩЕСТВЕ

Исследование распространенности изотопов благородных газов в протоземном веществе способствует разрешению ряда проблем космохимии и геохимии. Результаты исследований, касающиеся относительной атомной распространенности и в еще большей степени изотопного состава благородных газов в исходном для Земли веществе, свидетельствуют об ограниченном выборе возможных объектов, претендующих на роль протоземного вещества, что необходимо знать для построения адекватных моделей Земли. В не меньшей степени такие сведения необходимы для развития изотопной геохимии благородных газов.

Имеющаяся в нашем распоряжении космохимическая и геохимическая информация позволяет сделать некоторые оценки относительно атомной распространенности благородных газов в протоземном веществе. В настоящей работе мы хотим обратить внимание на оценку отношений He/Ne и Kr/Xe .

Исходные данные. Из рассмотрения всей совокупности имеющихся космохимических параметров можно прийти к выводу о наличии по крайней мере двух характерных зависимостей, отвечающих относительной распространенности благородных газов. Если использовать классическую терминологию, то одну следует назвать космической, или солнечной, другую — планетарной (последняя отличается существенным дефицитом легких газов).

Результаты изучения солнечной, или космической, распространенности изотопов вообще и изотопов благородных газов в частности имеют наиболее фундаментальное значение.

Мы располагаем тремя основными источниками информации:

а) распространенность элементов на Солнце, полученная спектральными методами, включая интерполированные данные для благородных газов;

б) распространенность изотопов в современном солнечном ветре, исследуемая методом фольги;

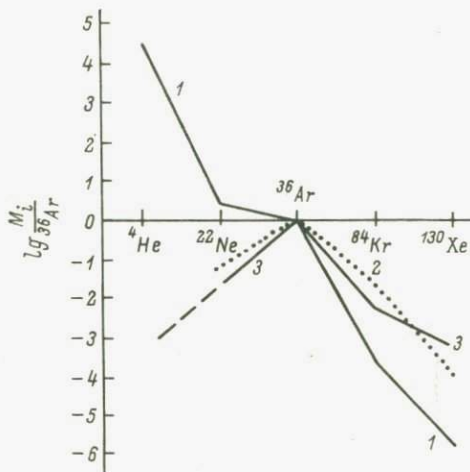
в) прямые измерения распространенности изотопов благородных газов солнечного происхождения в метеоритах (ахондритах и богатых газами хондритах) и лунном реголите.

Все указанные выше методы дают в общем совпадающие результаты. Наблюдаемые вариации можно объяснить неидеальностью детекторов (насыщение и как следствие потеря газов), изменением атомных и изотопных отношений во времени и т.д.

Происхождение изотопов благородных газов, относительная распространенность которых отвечает космической кривой (рис. 1), представляется в значительной степени понятным: оно описывается в рамках процессов нуклеосинтеза (Burbidge e. a., 1957; Anders, Ebihara, 1982). Этого нельзя сказать о кривой планетар-

Рис. 1. Относительная распространённость изотопов благородных газов.

1 - космическая (солнечная) распространённость; 2 - распространённость газов в земной атмосфере; 3 - планетарная распространённость, типичная для углистых хондритов.



ной распространённости.

Сам термин возник не столько в ходе изучения распространённости благородных газов в планетах, сколько при изучении вещества метеоритов, в основном углистых хондритов (рис. 1). Последние, как предполагалось ранее, а некоторые исследователи и до сих пор придерживаются этой точки зрения, являются источником благородных газов для планет, включая Землю (однако иного мнения авторы; см. Левский, 1982б).

Точный механизм преобразования солнечной распространённости в планетарную остается неясным и дискуссионным. Может обсуждаться следующая альтернатива: либо образование планетарной структуры до захвата газов твердым веществом, либо фракционирование при захвате. Маловероятным представляется преобразование кривой космической распространённости в планетарную путем преимущественной диффузии легких газов из твердого тела. Исходная концентрация гелия в этом случае превосходит число атомов минерала-хозяина.

Так или иначе планетарная структура атомной распространённости газов возникла на одном из этапов конденсации вещества. Последующая дегазация этого вещества, включенного сначала в объекты малых размеров, а затем в планеты, привела к современному содержанию благородных газов в атмосфере Земли и других планет земной группы. Такова планетезимальная схема происхождения благородных газов на планетах. Она не исключает сохранения некоторой доли первичных газов в твердой Земле. Заметим, что если пренебречь локальными эффектами фракционирования, изотопный состав газов в атмосфере и твердой Земле должны быть близкими с точностью до параметров, определяющих гетерогенность исходного состава Земли.

После дегазации твердой Земли в атмосфере установилась определенная элементарная структура газов, которая уже не менялась. Это, однако, не относится к величине ${}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne} = A$ ¹, так как

¹ Введем аналогичные обозначения для других изотопных отношений: ${}^{22}\text{Ne}/{}^{36}\text{Ar} = B$, ${}^{36}\text{Ar}/{}^{84}\text{Kr} = C$ и ${}^{84}\text{Kr}/{}^{130}\text{Xe} = D$.

в силу диссипации гелия из атмосферы значение величины A уменьшается существенно, необратимо и неконтролируемо за время от момента образования планеты. С другой стороны, отношение ${}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne}$ будет увеличиваться за счет накопления радиогенного гелия, поэтому сегодняшнее значение этого отношения в атмосфере имеет мало общего с первичной величиной A .

По-видимому, величина D в атмосфере также не соответствует исходному значению. Криптон и тем более ксенон не теряются планетой, но „захоронение“ последнего в твердой Земле может иметь место. Поэтому реальным верхним пределом для D является величина космического отношения ${}^{84}\text{Kr}/{}^{130}\text{Xe}$, а в качестве нижнего можно принять значение, характерное для углистых хондритов.

Таким образом, окончательно получим для первичных значений A и D в протоземном веществе:

$$(3) < A < 9 \cdot 10^3, \\ 13 < D < 135.$$

В качестве нижнего предела для величины A принято атмосферное значение, однако в связи со сказанным выше следует учитывать условность этого предела.

В дальнейшем будет обсуждаться конкретизация значений A и D , относительно значений B и C примем (в первом приближении), что для протоземного вещества, атмосферы и твердой Земли они создаются.

A . Попытаемся снизить верхний предел для A , используя новые геохимические значения отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ (и частично ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$) для мантийных образцов, а также данные отношения ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ в атмосфере.

Зададимся сначала вопросом о величине первичного отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ для Земли. Исходя из совокупности космохимических данных можно заключить, что эта величина находится в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$. Второе значение характерно для современного солнечного ветра (Geiss, 1982) и сомнительно, чтобы оно соответствовало ситуации, имевшей место $4.5 \cdot 10^9$ лет назад. С достаточным основанием можно принять, что наряду с локальными вариациями происходит непрерывный рост величины отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ на Солнце (Geiss, 1982; Schatzman, 1981) за счет реакции: $D + n \rightarrow {}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He}$. В то же время, учитывая существование определенной компоненты с ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1 \cdot 10^{-4}$ в углистых хондритах (Anders e.a., 1970) и принимая как основополагающую идею общности происхождения вещества солнечной системы, следует принять в качестве исходного для Земли отношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1 \cdot 10^{-4}$.

Однако, как стало недавно известно, в алмазах из кимберлитов (Ozima, Zashu, 1983) и базальтах (Hogan e.a., 1982) обнаружен гелий с отношением ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} =$ до $3.2 \cdot 10^{-4}$. Как можно разрешить этот парадокс?

Если исключить экзотические источники ${}^3\text{He}$ в Земле, то следует допустить, что избыточный ${}^3\text{He}$ имеет космогенную природу и был образован за счет облучения галактическими и (или) солнечными космическими лучами протоземного вещества. Более того, это облучение должно было произойти при определенных размерах протоземных объектов. Первичная пыль – малоэффективный коллектор космогенных изотопов, так как при характерном размере пылинок ($\lesssim 1$ мкм) образующиеся изотопы не удерживаются пылинками. С другой стороны, объекты километровых размеров также неэффективны, поскольку глубина проникновения космического излучения не превышает ≈ 1 м.

Воспользуемся для оценки возможного (но в то же время необходимого) вклада космогенного ${}^3\text{He}$ другими изотопными отношениями, в частности отношением ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$. На основании возможного изменения этой величины – весьма чувствительного индикатора уровня космических эффектов – можно оценить и вклад космогенного ${}^3\text{He}$. Атмосферное значение ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} = 0.029$. Какую величину следует приписать первичному отношению этих изотопов, если учесть гипотетическую космогенную добавку ${}^{21}\text{Ne}$? Используем для оценки космохимические данные, в частности представления о гетерогенной по изотопному составу первичной солнечной системе (Левский, 1982а). Основной солнечный компонент в рассматриваемой модели характеризуется следующими значениями: ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} = 13.7$ и ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} = 0.031$, а экзотический компонент: ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} \approx {}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} \approx 0$.

Полагая, что земной неон является смесью указанных компонентов, получим ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} = 0.022$. Близкий результат можно получить и для модели фракционирования исходного солнечного резервуара, так как прямые, отвечающие смешению и фракционированию, практически совпадают.

Таким образом, максимальный вклад космогенного ${}^{21}\text{Ne}$ составляет $\lesssim 25\%$. Подчеркнем, что это максимальное значение, так как не учитывается вклад за счет ядерных реакций в твердой Земле, которые могут привести к абсолютному и относительному обогащению атмосферного неона изотопом ${}^{21}\text{Ne}$.

Величина отношения ${}^3\text{He}/{}^{21}\text{Ne}$ в реакциях спалляния равна примерно 5 как для хондритов, так и для ахондритов. Скорее всего, однако, эпизод облучения протоземного вещества имел место на уровне хондритов, так как последующая „ахондритизация“ (потеря летучих) происходила в сравнительно крупных объектах, а малая эффективность последних, с точки зрения накопления космогенных изотопов, отмечалась выше. Разумеется, наряду с ${}^3\text{He}$ и ${}^{21}\text{Ne}$ образуются и ${}^4\text{He}$ ($\sigma^3\text{He}/\sigma^4\text{He} = 0.25$) и ${}^{22}\text{Ne}$ ($\sigma^{21}\text{Ne} \approx \sigma^{22}\text{Ne}$), но нетрудно заметить, что это обстоятельство не изменит последующих выводов.

Несложные расчеты, которые иллюстрируются рис. 2, дают величину $({}^3\text{He}_{\text{перв}} + {}^3\text{He}_{\text{космог}}) / {}^4\text{He}$ в протоземном веществе в зависимости от принятого отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ в том же веществе.

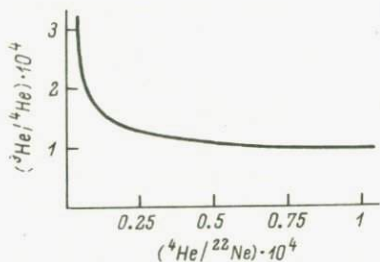


Рис. 2. Зависимость величины ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = ({}^3\text{He}_{\text{перв}} + {}^3\text{He}_{\text{космог}})/{}^4\text{He}_{\text{перв}}$ от принятого для протоземного вещества значения отношения ${}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne}$.

Для максимального (пока!) измеренного значения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ (Ozima, Zashu, 1983) отношение ${}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne} \lesssim 300$ или

значение более привычного отношения ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne} \lesssim 20$, что намного меньше нередко принимаемой для расчетов величины $\approx 400-500$. Расхождение этих значений можно в известной степени уменьшить, если отдать предпочтение гетерогенной модели образования Земли и принять, что значительный вклад при образовании планеты обеспечили железные метеориты, существовавшие отдельно от силикатного компонента в виде объектов сантиметровых и метровых размеров.

Спаляционное отношение ${}^3\text{He}/{}^{21}\text{Ne}$ для железных метеоритов при средних энергиях облучения составляет ≈ 100 , т.е. верхний предел для A можно, вообще говоря, поднять до ≈ 6000 , однако это является формальной оценкой. До сих пор обнаружен только один железный метеорит (Washington County), в котором надежно идентифицируются первичные благородные газы. Таким образом, в общем случае после дегазации „железного протовещества“ мы обнаружили бы в атмосфере только космогенные изотопы гелия, неона и других благородных газов, что находится в явном противоречии с фактами.

Следует, очевидно, манипулировать с композицией, содержащей железные метеориты – носители космогенных изотопов и каменные метеориты – носители первичных изотопов. Некоторые оценки приводят в этом случае к уменьшению максимального значения A до ≈ 100 . По-видимому, подобные оценки преждевременны и, кроме того, логически неполноценны.

Отметим еще одно обстоятельство. При вычислении максимального значения ${}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne}$ мы принимаем, что наибольшее до сих пор измеренное значение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ отвечает исходному (первичному) значению. Это, однако, справедливо только в том случае, если газ с подобным отношением ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ не соприкасался сколько-нибудь заметное время с породами, содержащими уран, и (или) не имел примеси радиогенного гелия за все время жизни планеты или по крайней мере за несколько миллиардов лет. Следствием того и другого будет уменьшение измеренного значения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ относительно исходного, что в свою очередь, как нетрудно заметить, приведет к дальнейшему уменьшению верхней границы для A . Скорее всего изотопный состав первичного гелия искажен, если учесть соответствующие данные для аргона.

Отношение ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ для образцов нижней мантии варьирует между значениями 300–400 (Hogan e.a., 1982; Thompson e.a.,

1978), что касается значений < 300 , то они требуют дополнительного подтверждения. Конечно, подозрительная близость отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ для образцов, представляющих нижнюю (недеплетированную?) мантию, к соответствующей величине для атмосферного аргона требует объяснения. Возможны следующие варианты:

а) неконтролируемая примесь атмосферного аргона за время пробоподготовки или в течение анализа;

б) существенная примесь аргона атмосферы за счет субдукции осадочных пород в нижнюю мантию;

в) случайное начальное значение отношения $K/^{36}\text{Ar}$, которое приводит к мантийному значению $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 300$ за время $4.5 \cdot 10^9$ лет.

Так или иначе на основании имеющихся экспериментальных данных можно сказать, что $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{мантия}} \gg (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{перв.}}$. Точное значение последнего отношения неизвестно, но оно вряд ли превосходит 1.

В случае справедливости последнего из перечисленных выше предположений следует принять, что и первоначальное отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ будет неизбежно искажено (уменьшено) за счет примеси радиогенного гелия. Уран, калий, аргон и гелий являются, хотя и в разной степени, несовместимыми элементами, т. е. имеют сходное поведение в процессе деплетации мантии. Можно ожидать, что отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ будет искажаться в меньшей степени по сравнению с отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ за счет более высокой концентрации ^4He относительно ^{36}Ar (и тем более ^{40}Ar), однако изменение первичного отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ из-за примеси радиогенного гелия в 2–3 раза вполне возможно. Следует заметить, что здесь действует обратная связь: чем более существенной является примесь космогенного ^3He , тем более низким должно быть отношение $^4\text{He}/^{22}\text{Ne}$ (или $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$) в протогенном веществе и тем ощутимее примесь радиогенного гелия.

Д. Как отмечено выше, верхняя и нижняя граница отношения $^{84}\text{Kr}/^{130}\text{Xe}$ для Земли в целом определяются, с одной стороны, космическим значением этого отношения, с другой — величиной, характерной для углистых хондритов (рис. 1). Относительно последних можно отметить, что они как носители благородных газов вообще и ксенона в частности в значительной степени дискредитируются различием изотопного состава ксенона в Земле и углистых хондритах (Левский, 1982 б). Тем не менее, если принять отношение Kr/Xe в углистых хондритах в качестве характерного для Земли в целом, то более 90% ксенона должно находиться в твердой Земле. Более обоснованные сведения о степени дегазации (α) твердой Земли, по ксенону во всяком случае, можно получить исходя из некоторых геохимических и космохимических параметров. К числу первых относятся концентрации урана и иода в оболочках Земли, к последним — величина так называемого интервала Δ .

Длительность интервала образования Земли определяется как разница во времени аккреции хондритов и окончательного образования планеты. Это время существования протоземных планетезималей, в конце жизни которых происходит потеря летучих - „ахондритизация“ планетезималей. Если $\Delta = 0$, то отношение

$\frac{^{244}\text{Pu}}{^{238}\text{U}} = 0.015$ в протоземном веществе совпадает с хондритным значением. В этом случае, полагая, что концентрация U Земли $= 30 \cdot 10^{-9}$ г/г, можно вычислить общее содержание плутоногенного ксенона в Земле: $^{136}\text{Xe}_{\text{дел}} = 4.1 \cdot 10^{16}$ см³ (вклад от деления ^{238}U незначителен). Так как общее содержание ^{136}Xe в атмосфере $3.1 \cdot 10^{16}$ см³ и $\approx 25\%$ этого количества обязано делению ^{244}Pu (Левский, 1983), то около 80% $^{136}\text{Xe}_{\text{дел}}$ находится в твердой Земле. Примерно такое же соотношение имеет место и для первичных изотопов. Очевидно, это максимальное и скорее всего завышенное значение.

Более надежную оценку можно выполнить по методу $^{129}\text{Xe} - ^{136}\text{Xe}$, результаты которого не зависят от степени дегазации. Принимая для коры

$$\frac{\text{U}}{\text{I}} = 1.3 \quad \text{и} \quad \frac{^{129}\text{Xe}_{\text{рад}}}{^{136}\text{Xe}_{\text{дел}}} = 0.8$$

и для мантии

$$\frac{\text{U}}{\text{I}} = 0.4 \quad \text{и} \quad \frac{^{129}\text{Xe}_{\text{рад}}}{^{136}\text{Xe}_{\text{дел}}} = 1.3,$$

можно вычислить по формуле

$$\Delta = -31.4 \left\{ 0.02 \cdot \frac{\text{U}}{\text{I}} \cdot \frac{^{129}\text{Xe}_{\text{рад}}}{^{136}\text{Xe}_{\text{дел}}} \right\} \cdot 10^6$$

соответственно $120 \cdot 10^6$ и $140 \cdot 10^6$ лет.

В качестве мантийного ксенона можно принять ксенон из скважины Нью-Мехико (Boulos, Manuel, 1972).

Для $\Delta = 120 \cdot 10^6$ количество плутоногенного ^{136}Xe равно $1.6 \cdot 10^{16}$ см³, из которого 50% находится в твердой Земле, т. е. степень дегазации составляет 0.5.

Интервал образования и степень дегазации, указанные выше, являются максимальными значениями, так как оценка конкордантной (по ^{129}I и ^{244}Pu) величины Δ проводилась в предположении, что накапливающиеся за время Δ $^{129}\text{Xe}_{\text{рад}}$ и

$^{136}\text{Xe}_{\text{дел}}$ полностью терялись из протоземных планетезималей и в них сохранялось первичное отношение $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe} = 1.6$ (Левский, 1983). Однако и в случае сохранения некоторой доли

$^{129}\text{Xe}_{\text{рад}}$ и $^{136}\text{Xe}_{\text{дел}}$ в планетезималах, значение отношения $^{129}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$, используемого в формуле для вычисления Δ , не будет существенно варьировать.

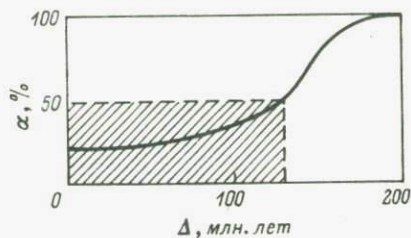


Рис. 3. Зависимость между длительностью образования Земли Δ и степенью дегазации по ксенону α .

Область „разрешенных“ значений заштрихована.

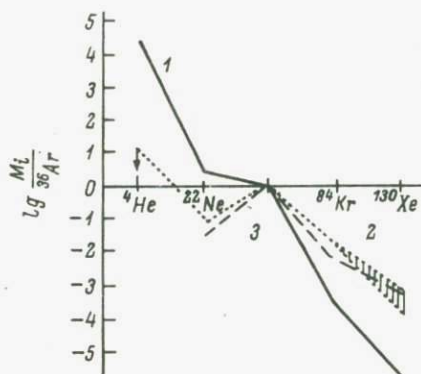


Рис. 4. Предполагаемый вид кривой распространенности благородных газов в протоземном веществе (2) и кривые космической распространенности (1) и распространенности благородных газов в углистых хондритах (3).

Зависимость между величинами Δ и α показана на рис. 3. Окончательно степень дегазации α Земли по ксенону заключена в пределах

$$0.2 \leq \alpha \leq 0.5.$$

Следовательно, если допустить полную дегазацию криптона, то величина отношения $^{84}\text{Kr} / ^{130}\text{Xe}$ для Земли в целом будет заключена в пределах

$$30 < D < 90$$

и значительно превзойдет „планетарное“ значение для углистых хондритов, но не будет противоречить данным для энстатитовых хондритов, в которых максимальная измеренная величина D составляет 35 (Crabb, Anders, 1981).

„Окончательный“ вид кривой элементарной распространенности благородных газов в протоземном веществе представлен на рис. 4. Здесь же показана кривая космической распространенности.

З а к л ю ч е н и е

Новые данные, указывающие на присутствие в твердой Земле гелия с отношением $^3\text{He} / ^4\text{He}$, превышающим первичное значение, требуют объяснения, так как в противном случае геохимия изотопов гелия и многие выводы, следующие из нее, ставятся под сомнение.

В настоящей работе предлагается объяснение избытка ^3He за счет космического облучения протоземного вещества. Время

и обстоятельства облучения жестко лимитируются, хотя использование представлений о гетерогенной аккреции Земли делает ограничения не столь жесткими. В любом случае отношение ${}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne}$ в протоземном веществе меньше (и вероятнее всего значительно меньше) величины, соответствующей космической распространенности этих изотопов.

Пределы вариации отношения ${}^{84}\text{Kr}/{}^{130}\text{Xe}$ могут быть установлены при использовании как геохимических (концентрации урана, иода, ксенона и степень дегазации твердой Земли), так и космохимических (интервал образования Земли) параметров, согласованных в рамках гетерогенной модели солнечной системы.

Относительная распространенность благородных газов в протоземном веществе сходна с распространенностью газов в энстатитовых хондритах.

Л и т е р а т у р а

Л е в с к и й Л. К. Изотопы инертных газов в изотопно-гетерогенной солнечной системе. - Геохимия, 1982а, № 7, с. 933-941.

Л е в с к и й Л. К. Могут ли углистые хондриты быть источником редких газов для Земли и внутренних планет? - Метеоритика, 1982 б, вып. 40, с. 57-64.

Л е в с к и й Л. К. Изотопный состав первичного ксенона и деление ${}^{244}\text{Pu}$. - Геохимия, 1983, № 5, с. 766-768.

A n d e r s E., H e y m a n n D., M a z o r E. Isotopic composition of primordial helium in carbonaceous chondrites. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1970, vol. 34, N 1, 127-142.

A n d e r s E., E b i h a r a M. Solar-system abundances of the elements. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, vol. 46, N 9, 2363-2371.

B o u l o s M. S., M a n u e l O. K. Extinct radioactive nuclides and production of xenon isotopes in natural gas. - Nature Phys. Sci., 1972, vol. 235, N231, 150-158.

B u r b i d g e E. M., B u r b i d g e G. R., F o w l e r W. A., H o y l e F. Synthesis of elements in stars. - Rev. Mod. Phys., 1957, vol. 29, N 517, p. 547-656.

C r a b b I., A n d e r s E. Noble gases in E-chondrites. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, vol. 45, N11, p. 2443-2456.

G e i s s J. Processes affecting abundances in the solar wind. - Space Sci. Rev., 1982, vol. 33, N 2, p. 201-216.

H o g a n L., H a r t R., D y m o n d J. Three component mixing of helium and argon isotopes in the continental crust. - Trans. Amer. Geophys. Union., 1982, vol. 63, N 8, p. 1141-1145.

O z i m a M., Z a s h u S. Primitive helium in diamonds. - Science, 1983, vol. 219, N 5318, p. 1067-1069.

P e p i n R.O., P h i n n e y D. The formation interval of the Earth. - Lunar Sci., 7, Houston, 1976, p. 682-684.

S c h a t z m a n E. Stellar evolution with turbulent diffusion mixing.-Astron. Astrophys., 1981, vol. 96, N1, p. 1-12.

T h o m p s o n D.P., B a s u A.R., H e n n e c k e E.W., M a n u e l O.K. Noble gases in the Earth's mantle. - Phys. Earth and Plan. Inter., 1978, vol. 17, N 2, p. 98-107.

Г.С. А н у ф р и е в, И.Н. К а п и т о н о в

О БАЛАНСЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ЗЕМНОЙ АТМОСФЕРЕ

Вопрос о формировании инертной атмосферы Земли в известной мере дискуссионен, так как существуют неоднозначные точки зрения на вклад инертных газов от различных источников (Ануфриев, 1979, 1980; Tilles, 1965; Lind e.a., 1979).

Роль космических источников в формировании инертного компонента атмосферы Земли в первую очередь связана с аккрецией космической пыли Земли, а также вкладом газов солнечного корпускулярного излучения. Вопрос о скорости аккреции космической пыли имеет более чем 30-летнюю историю (Соботович, 1976). Однако только в 70-х годах нашего столетия найдено экспериментально достоверное решение, так как по крайней мере четыре независимых подхода к решению этой задачи дали взаимно согласующиеся величины. К их числу относятся: определение скорости аккреции по плотности космической пыли в околоземном пространстве, установленной в экспериментах на космических аппаратах (Мазец, 1973); определение скорости аккреции по содержанию космической пыли в глубоководных океанических илах на основании неон-гелиевых изотопных меток (Ануфриев и др., 1977 а); определение той же величины по количеству микрократеров в образцах лунного грунта (Dohnanyi, 1972) и на основании концентрации радиоактивного изотопа ^{26}Al космогенной природы в глубоководных океанических илах и гренландских льдах (Reyss, 1978). Полученная величина скорости аккреции $v = (1-5) \cdot 10^{10}$ г/год подтверждает нижние оценки этой величины, сделанные ранее, и однозначно закрывает вопрос о больших скоростях (отличающихся на 2-5 порядков), которые существовали до самого последнего времени. По нашему мнению, несмотря на существование пятикратной неопределенности в современном определении скорости аккреции, основная острота вопроса снята, и эта неопределенность не

препятствует оценке количества элементов и изотопов, приносимых космической пылью на Землю.

Поток солнечной плазмы – солнечный ветер, содержащий все инертные газы и в первую очередь в большом количестве ($\approx 10^7$ ат/см² · с) гелий (Geiss e.a., 1970; Filleux, 1975), может явиться также заметным источником инертных газов в атмосфере Земли. До недавнего времени существовали только теоретические оценки доли инертных газов солнечного ветра, проникающих через магнитосферу и внедряющихся в земную атмосферу (Johnson, Axford, 1969). В связи с экспериментами, поставленными на космическом аппарате (Skylab), получены прямые данные (Lind e.a., 1979), поэтому появилась возможность учесть вклад этого источника.

М о д е л и и р е з у л ь т а т ы. Будем считать, что инертные газы, содержащиеся в космической пыли, выпавшей на Землю, полностью переходят в атмосферу. Это предположение справедливо по отношению к He и Ne, которые в основном теряются пылинками в результате нагрева при вхождении в атмосферу земли (Ануфриев и др., 1977 а). Сохранность тяжелых инертных газов Ar, Kr и Xe в этом процессе, вероятно, более высокая. Предполагается, что газы, сохраненные пылинками после прохождения атмосферы, будут потеряны в результате процессов эрозии. Вероятно, часть газов будет абсорбирована осадочными породами Земли (Шуколюков и Левский, 1972). Поэтому принятое предположение определяет верхний предел вклада инертных газов в атмосферу. В связи с этим в расчете используем также максимальную величину скорости аккреции $v = 5 \cdot 10^{10}$ г/год. Изучение лунного грунта не показало сколько-нибудь значимого изменения числа микрократеров в зависимости от возраста. Эти и другие данные (Соботович, 1976) позволяют считать, что скорость аккреции космической пыли не меняется на протяжении последних $(1-3) \cdot 10^9$ лет. Мы экстраполируем постоянство потока на весь интервал существования Земли ($t = 4.6 \cdot 10^9$ лет) с пониманием определенной условности этого шага. Такой подход необходим по крайней мере как один из этапов решения рассматриваемой задачи, так как полученные при этом результаты позволяют оценить его недостатки и в случае необходимости перейти к другим способам экстраполяции, для которых в настоящее время достаточно весомые основания отсутствуют. В рамках этой модели количество любого изотопа инертного газа может быть найдено из выражения

$$N_i = v n_i t, \quad (1)$$

где n_i – концентрация изотопа инертного газа в космической пыли.

Выбор величины n_i требует пояснения, так как прямых экспериментальных данных нет. В качестве модельного вещества космической пыли выберем тонкую фракцию лунного грунта экс-

педиции „Апполон-11“ и грунта, доставленного автоматической станцией „Луна-16“ (Ануфриев и др., 1977б; Eberhardt e.a., 1970), содержащих максимальную концентрацию инертных газов (тип ST), захваченных из солнечной плазмы. Учтем также, что время существования космических пылинок микронных размеров в открытом космосе (Фесенков, 1955) существенно больше времени $\approx 10^2$ лет, по истечении которого наступает эффект насыщения для внедряемых инертных газов. Это позволяет выбрать в качестве величины концентрации изотопа ^{20}Ne величину $0.003 \text{ см}^3/\text{г}$. Концентрацию других изотопов выберем в соответствии с элементными и изотопными отношениями (табл. 1, тип ST) согласно измерениям в лунном грунте. При этом концентрация ^4He совпадает с обнаруженной в пылинках, собранных в стратосфере (Rajan e.a., 1977).

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

При определении вклада N_i инертных газов солнечного излучения в атмосферу Земли будем считать, что поток этих газов в атмосферу остался неизменным в течение времени существования Земли. Тогда

$$N_i = F_i S t, \quad (2)$$

где F_i – поток любого изотопа, ат/см²·с; $S = 5.11 \cdot 10^{18} \text{ см}^2$ – площадь поверхности Земли.

Отметим, что модель не учитывает эволюционной истории магнитосферы, данных о которой мало. Относительно эволюции солнечного корпускулярного излучения можно высказать следующие соображения. Реликтовые инертные газы, сохраненные мантией Земли (Ануфриев, 1979; Ануфриев, 1981), по изотопному составу близки к изотопному составу в современном солнечном ветре и заметно отличаются от изотопного состава энергичного компонента солнечного излучения – солнечных космических лучей (СКЛ) (Ануфриев и др., 1983). Это обстоятельство можно рассматривать как довод в пользу того, что на интервале существования Земли солнечное корпускулярное излучение, как и в современную эпоху, определялось в основном солнечным ветром и не претерпело существенного изменения.

При расчете использованы данные о потоке в земную атмосферу изотопа $^3\text{He} = 5 \text{ ат}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ (Geiss, 1982). Эта величина практически совпадает со средней величиной $4.25 \text{ ат}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ согласно экспериментальным данным (Lind e.a., 1979). Используем также данные о солнечной распространенности элементов и изотопов (тип SW, табл. 1). Так как величина потока ^3He определена путем усреднения результатов измерений на временном интервале ≈ 1 год, то вклад СКЛ, связанных с солнечными вспышками – типичным солнечным явлением, вероятнее всего учтен этим потоком, измеренным в экспериментах. Элементарные составы солнечного ветра (SW) и СКЛ практически совпадают (Ануфриев и др., 1983; Cook e.a., 1980).

Т а б л и ц а 1

Изотопные и элементные отношения,
характерные для солнечных типов газов

Отношения	Тип ST	Тип SW
${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$
${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$	60	550
${}^{20}\text{Ne}/{}^{36}\text{Ar}$	8	30
${}^84\text{Kr}/{}^{20}\text{Ne}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$
${}^{132}\text{Xe}/{}^{20}\text{Ne}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$

Т а б л и ц а 2

Инертные газы космического происхождения
в атмосфере Земли

Изотопы	Вклад кос- мической пыли, ат	Вклад сол- нечного из- лучения, ат	Современное содержание в атмосфере, ат	Суммарный вклад кос- мических источников в атмосферу, % ат
${}^3\text{He}$	$0.4 \cdot 10^{36}$	$4 \cdot 10^{36}$	$7.6 \cdot 10^{32}$	$6 \cdot 10^5$
${}^4\text{He}$	$0.1 \cdot 10^{40}$	$0.8 \cdot 10^{40}$	$5.4 \cdot 10^{38}$	$2 \cdot 10^3$
${}^{20}\text{Ne}$	$1.7 \cdot 10^{37}$	$1.5 \cdot 10^{37}$	$1.8 \cdot 10^{39}$	2
${}^{36}\text{Ar}$	$2 \cdot 10^{36}$	$0.5 \cdot 10^{36}$	$3.4 \cdot 10^{39}$	$7 \cdot 10^{-2}$
${}^84\text{Kr}$	$10 \cdot 10^{32}$	$1.5 \cdot 10^{32}$	$6.1 \cdot 10^{37}$	$2 \cdot 10^{-3}$
${}^{132}\text{Xe}$	$17 \cdot 10^{31}$	$0.5 \cdot 10^{31}$	$2.5 \cdot 10^{36}$	$7 \cdot 10^{-4}$

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Обсуждение и выводы. Полученные результаты показывают, что космическая пыль создает больший вклад в тяжелые инертные газы атмосферы (Kr и Xe), а солнечный ветер - в легкие (He и Ne). Вклад в атмосферный гелий обсудим ниже. Суммарный вклад в неон атмосферы составляет $\approx 2\%$, в остальные газы - существенно меньше. По общей оценке вклад рассмотренных источников невелик, и это позволяет считать, что инертные газы в атмосфере Земли не внешнего, а внутреннего происхождения, т. е. результат дегазации Земли. Такой вывод противоположен выводу, сделанному ранее (Tilles, 1965), и связано это с тем, что ранее была выбрана завышенная на два порядка скорость аккреции космической пыли, и, кроме того, не учитывался эффект насыщения космической пыли солнечным ветром. Что касается гелия, то относительный вклад (в % ат) внешних источников (табл. 2), характеризующий ус-

ловную (модельную) недиссипирующую атмосферу, указывает на то, что константа диссипации ${}^3\text{He}$ больше константы диссипации ${}^4\text{He}$. Это находится в соответствии с теорией тепловых потерь гелия (Nicolet, 1957). Однако отношение констант диссипации изотопов гелия, согласно данным последней колонки, ≈ 300 находится в заметном противоречии с отношением констант ≈ 20 , требуемым согласно современной теории тепловых потерь. Это противоречие удается устранить, если учесть еще один источник He - мантию Земли. Однако этот учет неоднозначен.

Существует две современные оценки для потока из мантии изотопа ${}^3\text{He}$, отличающиеся приблизительно на порядок. Одна, основанная на эволюционных моделях дегазации Земли (Толстихин и др., 1975; Ануфриев, 1980; Turekian, 1959), приводит к потоку $F_1 \approx 40 \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$, другая (Craig e.a., 1975), основанная на измерении избыточного He в океанической воде, - к потоку $F_2 = 4.6 \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$, причем в этом случае через океаническое дно поступает поток $F_3 = (4 \pm 1) \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$ и через континенты $F_4 = 0.6 \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$. Отметим, что величина потока F_1 значительно лучше согласуется с современной теорией термической диссипации ${}^3\text{He}$ из земной атмосферы. Если пользоваться первой оценкой, то добавка солнечно-ветрового гелия ($5 \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$) не играет существенной роли в формировании гелиевой атмосферы Земли (Ануфриев, 1980). Если же принять вторую оценку, то на долю солнечного ветра приходится примерно половина атмосферного ${}^3\text{He}$ и примерно десятая доля ${}^4\text{He}$, так как $({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{мант}} \approx 10 ({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{св}}$.

Таким образом, и в том, и в другом случае вывод (Lind e.a., 1979) о решающем значении солнечного ветра в формировании гелиевой атмосферы Земли является неубедительным. Этот вывод - результат неучета потока мантийного гелия (Geiss, 1982).

В связи с рассматриваемым вопросом о балансе гелия в атмосфере обратим внимание еще на следующее. При оценке потока земного гелия в атмосферу ряд исследователей отдадут предпочтение величине $F_2 = 4.6 \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$, которая привлекает тем, что основана на экспериментальных данных. При этом не учитываются следующие обстоятельства, заставляющие считать эту оценку существенно заниженной.

1. Существование пространственной (региональной) анизотропии потока гелия через поверхность Земли.¹ На рисунке для примера схематически показана ситуация, характеризующая величину потока гелия при переходе от континента через циркум-океаническую зону к океану. Качественная сторона этой схемы не вызывает сомнения, так как подкреплена измерениями изотопного состава гелия в соответствующих источниках. Количественная оценка принципиально может быть сделана на основе

¹ Нельзя также исключить, что существует временная анизотропия потока земного гелия на короткой шкале времени.

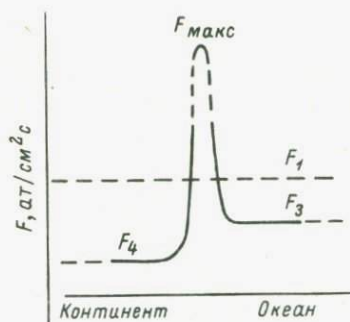


Схема региональной анизотропии потоков гелия.

уравнения баланса потоков, согласующего обе оценки F_1 и F_2 , из которого следует, что

$$F_{\text{макс}} \approx \frac{F_1}{S_{\text{акт}}/S}, \quad (3)$$

где S — площадь поверхности Земли; $S_{\text{акт}}$ — площадь земной поверхности с повышенным потоком гелия в атмосферу.

Неизвестно отношение $S_{\text{акт}}/S$. Если считать, что эта величина $\leq 1\%$, то региональные потоки гелия должны сильно отличаться, и это отличие должно найти отражение в вариациях изотопного состава атмосферного гелия, что может быть подвергнуто экспериментальной проверке. Работа такого характера, вероятно, была бы арбитражной в споре о реальной величине потока земного гелия и расширила бы фундаментальные знания о «гелиевом дыхании Земли».

2. Согласно результатам проведенных исследований в океанах (Craig e.a., 1975; Craig e.a., 1978), поток F_2 неодинаков по всей поверхности океана, а увеличивается над срединно-океаническими поднятиями, т. е. для потока гелия через океаническое дно характерна та же анизотропия, которая схематически показана на рисунке. В этом случае за пределами экспериментальной оценки потока гелия в цитированных работах остались такие активные зоны разгрузки мантийным гелием, как континентальные рифты, зоны современного вулканизма, циркум-океанические зоны, через которые гелий поступает или непосредственно в атмосферу, или в прибрежное мелководье, имеющее быстрый обмен с гелием атмосферы. Учитывая разгрузку через эти структуры, величину потока F_2 вероятнее всего необходимо удвоить. Если же учесть, что большое гидростатическое давление препятствует газовой разгрузке через глубоководные структуры, то в качестве оценки потока ${}^3\text{He}$ необходимо взять величину $F_2 \geq 10$ ат/см²·с, которая близка или, возможно, смыкается с результатом модельного расчета потока $F_1 \approx 40$ ат/см²·с.

Таким образом, в рамках рассмотренных моделей и существующих экспериментальных оценок потоков гелия можно считать, что инертная атмосфера Земли в значительной части сформирована за счет дегазации самой планеты. Применимость рассмотренных моделей поддерживается изотопным составом атмосферного неона, так как если, например, в моделях увеличить поток космической пыли или интенсивность солнечного ветра в прошлом, то необходимо привлекать дополнительные механизмы, ко-

торые бы согласовали солнечно-ветровое значение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \approx 13,5$ с существующим атмосферным, равным 9,8.

Результаты работы докладывались в марте 1984 г. на Ленинградском городском изотопном семинаре. Авторы глубоко благодарны коллегам за интересную дискуссию и сделанные замечания, которые были учтены.

Л и т е р а т у р а

А н у ф р и е в Г.С. Изотопные отношения и распространенность легких инертных газов в геосферах. - ДАН СССР, 1979, т. 249, № 5, с. 1202-1206.

А н у ф р и е в Г.С. О закономерностях дегазации Земли. - ДАН СССР, 1980, т. 250, № 3, с. 672-676.

А н у ф р и е в Г.С. Солнечное и космическое излучение $4,6 \cdot 10^9$ лет назад. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т. 45, № 4, с. 539-546.

А н у ф р и е в Г.С., Болтенков Б.С., Гартманов В.П., Кочаров Г.Е., Мамырин Б.А., Павлов В.П. Гелий, неон и аргон в лунном грунте из Моря Изобилия. - Геохимия, 1977, № 8, с. 1129-1135.

А н у ф р и е в Г.С., Болтенков Б.С., Усачева Л.В., Капитонов И.Н. Вариации изотопного состава инертных газов во время солнечных вспышек (по образцам лунного грунта). - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1983, т. 47, № 9, с. 1830-1837.

А н у ф р и е в Г.С., Крылов А.Я., Павлов В.П., Мазина Т.И. Скорость аккреции космической пыли Землей по изотопам неона в земных образованиях. - ДАН СССР, 1977, т. 237, № 2, с. 284-287.

М а з е ц Е.П. Микрометеороидное вещество в космическом пространстве. - В кн.: Труды симпозиума по межпланетной пыли. М., 1973, с. 13-23.

С о б о т о в и ч Э.В. Космическое вещество в земной коре. М., 1976. 160 с.

Т о л с т и х и н И.Н., А з б е л ь И.Я., Хабарин Л.В. Изотопы легких инертных газов в мантии, коре и атмосфере. - Геохимия, 1975, № 5, с. 563-566.

Ф е с е н к о в В.Г. К вопросу о микрометеороидах. - Метеоритика, 1955, вып. 12, с. 3-13.

Ш у к о л ю к о в Ю.А., Левский Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., 1972. 336 с.

С о о к W.R., Stone E.C., Vogt R.E. Elemental composition of solar energetic nuclei. - Astrophys.J., 1980, vol. 238, pt 2, N 2, p. L97-L101.

С r a i g H., C l a r k e W.B., В e g M.A. Excess ^3He in deep on the East Pacific rise. - Earth Planet. Sci. Lett., 1975, vol. 26, N 6, p. 125-132.

Craig H., Lupton J.E., Horibe Y. A mantle helium component in circum-pacific volcanic gases: Hakone, the Marianas, and Mt. Lassen. - In: Terrestrial rare gases /Ed. by E.C. Alexander Jr., M.Ozima. Tokyo, 1978, p. 3-16.

Dohna h y i J.S. Interplanetary objects in review; statistics of their masses and dynamics. - Icarus, 1972, vol. 17, N1, p. 1-48.

Eberhardt P., Geiss J., Graf H., Grögler N., Krähnenbühl U., Schwaller H., Schwarzmüller J., Stettler A. Trapped solar wind noble gases, exposure age and K/Ar-age in Apollo-11 lunar fine material. - In: Proc. of the Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1970, vol. 2, Houston, p. 1037-1070.

Filleux Ch. Häufigkeit der Helium - and Neonisotope in Sonnenwind aus Messungen an den Apollo-SWC-Folien. - Inauguraldissertation, Bern, 1975. 102 S.

Geiss J., Bühler F., Eberhardt P., Meister J., Signer P. Apollo 11 and 12 solar wind composition experiments: fluxes, of He and Ne isotopes. - J. Geophys. Res., Space phys., 1970, vol. 75, N 31, p. 5972-5979.

Geiss J. Private communication, 1982.

Johnson H.E., Axford W.I. Production and loss ^3He in the earth's atmosphere. - J. Geophys. Res., Space phys., 1969, vol. 74, N 9, p. 2433-2438.

Lind D.L., Geiss J., Stettler W. Solar and terrestrial noble gases in magnetospheric precipitation. - J. Geophys. Res., 1979, vol. 84, N A11, p. 6435-6442.

Nicolet M. The aeronomic problem of helium. - Ann. Geophys., 1957, vol. 13, N 1, p. 1-23.

Rajan R.S., Brownlee D.E., Tomandl D., Hodgge P.W., Ferrar IV H., Britten R.A. Detection of ^4He in stratospheric particles given evidence of extraterrestrial origin. - Nature, 1977, vol. 267, N 5607, p. 133-134.

Reyss J.L. ^{26}Al , empreinte du rayonnement cosmique pour le million d'annees passes. Commissariat a L'Energie Atomique - France, 1978. 158 p.

Tilles D. Atmospheric noble gases solar-wind bombardment of extraterrestrial dust a possible source mechanism. - Science, 1965, vol. 148, N 3673, p. 1085-1088.

Turekian K.K. The terrestrial economy of helium and argon. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1959, vol. 17, N 1/2, p. 37-43.

ПРИРОДА МАНТИЙНЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Вопрос о природе мантийных инертных газов возник в связи с работами Е. Мазора, Г. Вассербурга (Mazor, Wasserbürg, 1965), В.И. Виноградова и др. (1966), В.В. Чердынцева, Ю.В. Шитова (1967), особенно остро он встал после открытия в земной мантии гелия, обогащенного изотопом ^3He (Мамырин и др., 1969). Если придерживаться первичной природы обнаруженной аномалии, то необходимо в свою очередь ответить на вопрос: к какому типу принадлежит первичный мантийный гелий, к солнечному или планетарному? Так как по метеоритным данным (Левский, 1976; Mazor e.a., 1970; Black, 1972) солнечный и планетарный гелий по величине изотопного отношения отличаются очень немногим, то решать этот вопрос только по гелиевым данным невозможно, тем более что на реликт мантийного гелия наложен радиогенный гелий ^4He , образовавшийся в мантии *in situ*, а также дискуссионный процесс дегазации мантии (Толстухин и др., 1975; Изаков, 1979; Ануфриев, 1980; Turekian, 1959; Fanale, 1971; Ozima, Alexander, 1976; Hamano, Ozima, 1978; Hart, Hogan, 1978; Manuel, Sabu, 1981). Таким образом, в связи с задачей выяснения природы мантийного гелия возникает цепь альтернатив.

Разобраться в этой сложной ситуации должны помочь результаты исследований других инертных газов в тех же самых образцах, которые содержат мантийный гелий. Наиболее четким критерием типа первичного газа в настоящее время является изотопный состав неона, установленный в результате прямых исследований в космосе (эксперименты с фольгами), а также из исследований лунного грунта и метеоритов (Левский, 1976; Ануфриев и др., 1983; Pepin, 1967; Black, 1972; Geiss e.a., 1970). Если отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \gtrsim 12.5$, то это солнечный неон (тип В в метеоритной классификации), если же $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \lesssim 8.2$, то это планетарный неон (тип А). В последнем случае различают еще и более частные и неоднозначные разновидности неона (Black, 1972; Eberhardt, 1974; Sabu, Manuel, 1980), однако на первом этапе исследований мы будем пользоваться простейшей огрубленной схемой (тип В и А). Учитывая, что ^{20}Ne на Земле с хорошим приближением весь первичной природы (Шуколюков, Левский, 1972; Wetherill, 1954), и радиогенный ^{22}Ne рад образуется в основном в реакции $^{49}\text{F}(\alpha, n) \rightarrow ^{22}\text{Ne}$, причем фтор относится к достаточно редким на Земле элементам (Краткий справочник..., 1977), и мантия, по данным геотермики и некоторым другим (Войткевич и др., 1977; Соботович, 1974; Turcotte, 1980), обеднена U и Th, искажений изотопного состава мантийного первичного неона из-за влияния радиогенных изотопов как будто бы можно не опасаться. Что касается влияния процесса дегазации

зации на изотопный состав неона, то оно также может быть незначительным из-за малой разницы масс изотопов. Тогда, если признаки первичности по неону будут обнаружены в мантийных образцах, вопрос о природе мантийных инертных газов принципиально будет решен по крайней мере на уровне метеоритной информации о первичных газах.

Другой возможный исход исследований с неоном таков: ни в мантийных образцах газов, ни в мантийных образцах пород первичный неон не будет обнаружен (так, например, считают авторы работ: Tolstikhin, 1978; Nagao e. a., 1981, придерживаясь одновременно первичной и даже солнечной природы реликта мантийного гелия), тогда причинно-следственная связь приводит к следующей альтернативе.

1. В недрах Земли содержатся все без исключения первичные газы, возможно даже в больших концентрациях, но только гелий в силу его особой мобильности (заметим, что на этой хорошо известной особенности основано гелиевое течение в вакуумной технике) пронизывает кору и выходит в атмосферу. Другие инертные газы лишены этой возможности, т. е. скорость дегазации для них ничтожно мала. Имеется серьезное возражение этой посылке, основанное на фактах, а именно на обнаружении в газовых эманациях мантийного аргона (Каменский и др., 1974; Смелов и др., 1975), обогащенного изотопом ^{40}Ar , по сравнению с атмосферным значением. В данном случае то обстоятельство, что мантийный аргон обогащен радиогенным изотопом, не имеет какого-либо значения. Решающую роль здесь играет то, что в газовых эманациях существуют мантийные гелий и аргон, а следовательно, неизбежно должен присутствовать и мантийный неон. Относительно Kr и Xe такого однозначного заключения сделать нельзя, так как экстраполяционная зависимость для них менее жесткая, чем интерполяционная для неона. Однако в образцах мантийных пород, в которых обнаруживаются захваченные мантийные гелий и аргон (Ozima, Kudo, 1972; Fischer, 1973; Kaneoka e. a., 1977; Saito e. a., 1978; Thompson e. a., 1978; Kaneoka, Takaoka, 1978), эти газы также должны присутствовать. К сожалению, на фоне атмосферных газов и процессов фракционирования по массе последних идентифицировать мантийные первичные Kr и Xe трудно. Эта идентификация удастся по радиогенному изотопу ^{129}Xe - продукту вымершего радиоактивного йода ^{129}I (Kaneoka e. a., 1977; Kaneoka, Takaoka, 1978). Итак, не обнаружить мантийный неон, если он существует и методика измерений достаточно чувствительна, принципиально невозможно.

2. В мантийных образцах содержатся гелий априори известной природы и мантийный аргон известной радиогенной природы и не обнаруживаются никаких признаков первичного неона. Если не придерживаться экзотических точек зрения, то это может обозначать только одно: первичные газы потеряны недрами

Земли полностью, вероятно, на ранней стадии развития планеты в результате так называемой катастрофической дегазации, причем несомненно и преимущественно гелий потерян в значительно большей степени, и недра Земли содержат только радиогенные инертные газы. Тогда высказанное предположение о первичной природе мантийного изотопа ^3He ошибочно. В этом случае все модельные построения, исходящие из первичной природы мантийного гелия, также ошибочны, однако фактический экспериментальный материал не теряет своего значения, так как мы приходим к выводу о радиогенной природе мантийного изотопа ^3He , так же как и ^{40}Ar . Накопленный материал должен послужить фундаментом поиска той ускользнувшей из поля зрения ядерной физики реакции, которая идет (или шла) в недрах Земли и производит значительное количество дочернего изотопа ^3He .

Итак, в зависимости от результатов комплексных исследований инертных газов в мантийных образцах мы либо подтверждаем первичную природу реликтов инертных газов (в том числе и гелия), либо неизбежно приходим к выводу о ядерно-физической аномалии мантийного гелия, обогащенного изотопом ^3He . Любая другая позиция (Tolstikhin, 1978; Nagao e. a., 1981) в свете современных изотопных данных кажется искусственной. Этот выбор, несомненно, определяется надежностью и достоверностью получаемых экспериментальных данных (Ануфриев, 1983) и надежностью критериев, позволяющих отличить изотопные вариации, связанные с естественным смешением газов из различных резервуаров, от вариаций фракционной природы, исключить которые априори нельзя (Ануфриев и др., 1976).

Гелий, неон и аргон в природных газах и породах. Изотопные исследования Ne и Ar были выполнены в тех же самых образцах, в которых был обнаружен мантийный гелий (Ануфриев и др., 1976, 1978; Ануфриев, Капитонов, 1982; Craig, Lupton, 1976). Обнаружены интересные изотопные вариации, единой точки зрения на природу которых до сего времени не существует. Характерной особенностью изотопных отношений неона и аргона в газах гидротерм и вулканических газах (Камчатка, Курильские острова, Японские острова, Исландия, Гавайи) и в коренных породах дна океанов (Атлантический, Тихий, Индийский), отмеченной в этих источниках впервые, является то, что $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{обр}} \geq (^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{атм}}$ и $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{обр}} \geq (^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{атм}}$. В координатах „неонового треугольника“ (Pepin, 1967) неоновые экспериментальные данные располагаются вдоль прямой, соединяющей первичный неон типа А и типа В и совпадающей (Ануфриев и др., 1983) с прямой фракционирования изотопов по массе. Основная экспериментальная зависимость выражается уравнением

$$\left(\frac{^{21}\text{Ne}}{^{22}\text{Ne}}\right)_{\text{изм}} = (7.6 \pm 1.4) \cdot 10^{-3} + (2.15 \pm 0.15) \cdot 10^{-3} \left(\frac{^{20}\text{Ne}}{^{22}\text{Ne}}\right)_{\text{изм}}, \quad (1)$$

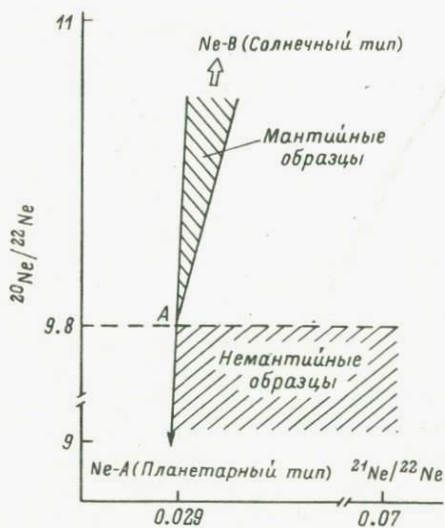


Рис. 1. Схема распределения изотопных отношений неона земных образований в координатах неоновоего треугольника.

А - атмосфера.

где в качестве ошибок приведено среднее квадратичное значение σ .

Используя литературные данные по изотопному составу неона в природных газах и породах континентальных платформ (Шуколюков и др., 1975; Верховский, Шуколюков, 1976), резуль-

таты можно представить в виде схемы, изображенной на рис. 1. Фактическое распределение экспериментальных точек содержится в работе Г.С. Ануфриева (1981). Заметим, что в эту схему не попадают данные по газам Японских островов, так как отношение $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ определено ненадежно (Nagao e.a., 1979, 1981). Комплекс полученных данных позволяет сделать также следующие основные выводы.

1. Экспериментальные точки для «мантийных» и «немантийных» образцов пород и газов занимают на плоскости рис. 1 различные и практически не перекрывающиеся области. Горизонтальная линия «водораздела» проходит через атмосферный неон. В верхней полуплоскости, в узком секторе, опирающемся на точку атмосферного неона, находятся экспериментальные данные для неона вулканических газов, газов гидротерм и других источников зон современного вулканизма, а также неон коренных пород дна океанов, в нижней полуплоскости (заштрихованная часть) - экспериментальные точки для неона в природных газах и породах континентальных платформ. Расположение немантийных образцов в нижней полуплоскости и широкое ее заселение связано с присутствием и вариациями в образцах радиогенных изотопов $^{21}\text{Ne}_{\text{рад}}$ (до $\approx 100\%$) и $^{22}\text{Ne}_{\text{рад}}$ (до $\approx 9\%$). На этом фоне неон мантийных образцов практически не содержит радиогенных изотопов $^{21}\text{Ne}_{\text{рад}}$ и $^{22}\text{Ne}_{\text{рад}}$, что находится в согласии с выводами геотермики об обедненности мантии радиоактивными элементами, в том числе U и Th источниками α -частиц, необходимых для генерирования радиогенных изотопов ^{21}Ne и ^{22}Ne на кислороде и фторе.

2. Между изотопными отношениями неона и гелия имеется жесткая корреляция вида:

а) мантийные образцы

$$\begin{aligned}({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{изм}} &\geq ({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{атм}}, \\ ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{изм}} &\geq ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{атм}};\end{aligned}\tag{2}$$

б) немантийные образцы

$$\begin{aligned}({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{изм}} &\leq ({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{атм}}, \\ ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{изм}} &\leq ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{атм}},\end{aligned}\tag{3}$$

где $({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{атм}} = 9.8$; $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{атм}} = 1.4 \cdot 10^{-6}$.

Отметим, что линейная зависимость между величинами ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ и ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ в образцах отсутствует. Это означает, что установленная связь между изотопными отношениями (2) и (3) укладывается в нелинейную зависимость – более общий случай природных закономерностей.

3. Экспериментальные данные для мантийных образцов распадаются вдоль прямой, соединяющей атмосферный неон и солнечный неон типа В, что характерно для двухкомпонентной смеси неона: воздушного и мантийного неона солнечного типа. Более детальная закономерность, как отмечалось, состоит в том, что экспериментальные точки заселяют узкий сектор в верхней полуплоскости. Это вероятнее всего вызвано тем, что кроме атмосферного и солнечного неона в смеси имеется избыточный неон (в небольших количествах), который поступает в смесь из того же резервуара, из которого приходит и неон солнечного типа. Именно поэтому, чем больше доля мантийного неона, тем шире (в линейных единицах) раствор сектора.

4. Средняя величина (центр тяжести) данных по газовым образцам лежит ближе к атмосферному значению, чем средняя величина по образцам пород, так как именно для газовых образцов добавка атмосферного неона наиболее вероятна.

5. Наибольшая величина отношения ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} = 10.7$ обнаружена в высокотемпературной фракции (Ануфриев и др., 1978) газа, выделенного из базальта, так как мантийный неон захвачен веществом базальта при высокой температуре. В низкотемпературной фракции выделяется в основном воздушный неон, попавший в базальт из воды (или с водой) при его остывании.

Таким образом, все особенности изотопного состава неона в мантийных образцах непротиворечиво свидетельствуют о сохранности в мантии неона солнечного типа. Следовательно, мантийный гелий, обнаруженный в этих же образцах, также имеет солнечный компонент. Более низкое значение отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ определяется добавкой радиогенного ${}^4\text{He}$ и, возможно, фракционированием изотопов при дегазации недр Земли на длительном интервале времени. Этим мы подтверждаем вывод, сде-

ланный нами и другими исследователями ранее. Альтернативная точка зрения состоит в том (Tolstikhin, 1978; Толстихин, 1980; Kaneoka, 1980; Nagao e.a., 1981), что обнаруженные изотопные вариации неона в мантийных образцах — результат фракционирования по массе изотопов атмосферного неона. Два довода считаются главными аргументами фракционной природы: расположение точек для мантийных образцов на рис. 1 вдоль линии смещения первичных газов типа А и типа В и отсутствие линейной связи между изотопными отношениями $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^3\text{He}/^4\text{He}$. Однако с этой точки зрения неясно, почему эффект фракционирования действует только на неон тех образцов, в которых обнаружен мантийный гелий, почему области, заселенные точками для мантийных и немантийных образцов, не имеют сильного перекрытия и др.?

Формально имеется только один довод в пользу фракционной природы — это малость изотопных вариаций (до $\approx 9\%$) неона, поэтому разработка дополнительных количественных критериев, позволяющих дифференцировать фракционные изотопные сдвиги от вариаций, связанных с проявлением мантийных газов, представляется целесообразной.

Фракционирование изотопов в мантийных образцах. Для дифференцирования различной природы изотопных сдвигов в инертных газах необходим выбор таких изотопных отношений, которые меньше всего подвержены влиянию радиогенных добавок. Кроме того, важным условием при решении этой задачи является соблюдение принципа одного образца, так как искомые эффекты невелики и достоверную картину можно получить только используя данные по изотопному составу нескольких инертных газов в одном и том же образце. По этой же причине всеми преимуществами обладают измерения, выполненные при помощи масс-спектрометров высокого разрешения. При использовании данных, полученных при помощи масс-спектрометров низкого разрешения, необходимо соблюдать крайнюю осторожность (Ануфриев, 1983), несмотря на малые случайные ошибки, приписываемые измеренным изотопным отношениям, так как наложение мультиплетных линий и другие дискриминационные эффекты могут привести к кажущимся сдвигам изотопных отношений по порядку величины сравнимых с искомыми эффектами. В наших исследованиях мы постулируем также положение, что фракционирование изотопов по массе должно приводить к изотопным сдвигам одного направления для всех газов в одном и том же образце. Это предположение в силу сходства многих физико-химических свойств инертных газов не кажется некорректным и, главное, подтверждается лабораторной практикой разделения изотопов (Бродский, 1957). Сформулированные предположки представляются важными, так как неучет некоторых из них (Nagao e.a., 1981; Kaneoka, 1980) привел к ошибочному заключению о действии только фракционного механизма на изотопные вариации в мантийных

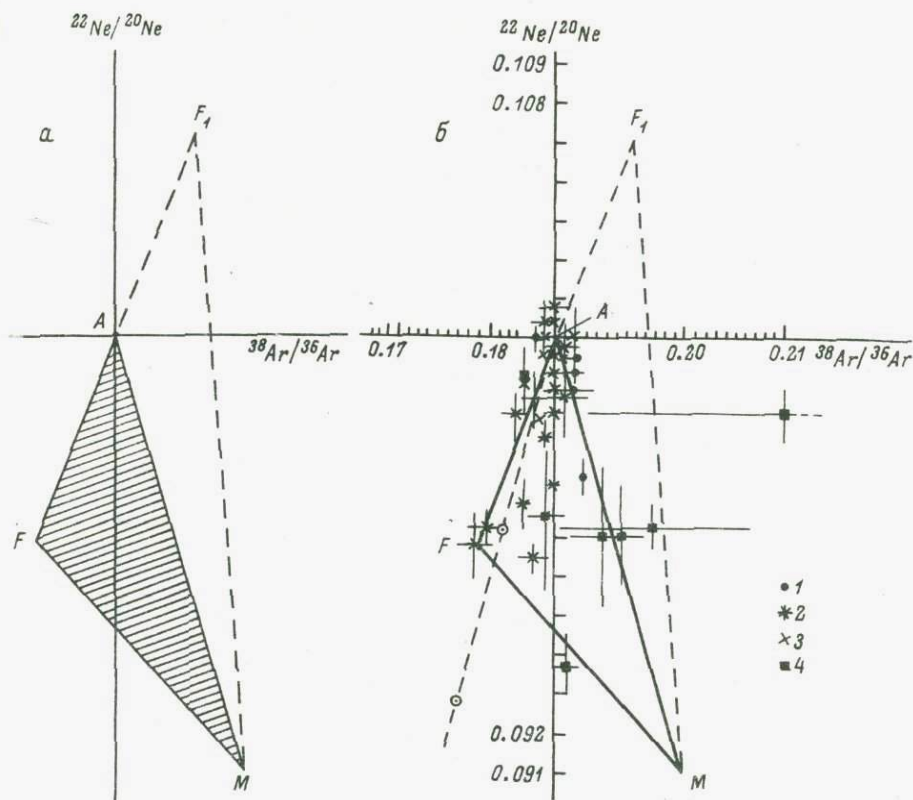


Рис. 2. Связь изотопных отношений неона и аргона в мантийных образцах.

а - модель (неон-аргоновый треугольник); б - соотношение модели и экспериментальных данных, 1-3 - газы; 4 - породы.

образцах пород и газов. Мы предлагаем (Ануфриев, 1978, 1982) использовать корреляционную связь изотопных отношений $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$ и $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, так как именно эти изотопные отношения в триаде легких инертных газов менее всего подвержены влиянию радиогенных компонентов.

Предложенная модель исходит из трехкомпонентного состава неона и аргона в мантийных образцах и поэтому на рис. 2 изображена треугольником („неон-аргоновый треугольник“), координаты вершин которого имеют следующий смысл: А - неон и аргон с атмосферным изотопным составом; F - неон и аргон, обогащенные легкими изотопами за счет процесса фракционирования по массе атмосферных газов; М - неон и аргон солнечного типа с добавкой космогенных изотопов, например, как в лунном грунте и в метеоритах, т.е. того типа, который можно

априори предложить характерным для мантии в рамках нашего рассмотрения. Если предлагаемая модель верна, то подавляющее большинство точек должно лежать на плоскости треугольника AFM . Отметим еще следующее: процесс фракционирования может приводить как к облегчению изотопного состава (точка F), так и к утяжелению (точка F_1). Если оба направления фракционирования реализуются в природе, то экспериментальные точки заселят площадь треугольника $AFMF_1$. К достоинствам модели относится также то, что координаты вершин треугольника априори с той или иной достоверностью известны, так как либо поддаются теоретическому расчету в рамках вероятных процессов разделения изотопов, либо известны на основании исследования метеоритов и лунного грунта.

На рис. 2, б представлены экспериментальные данные в координатах обсуждаемой модели. Видно, что точки заселяют площадь треугольника AFM (все отклонения укладываются в диапазон вероятных случайных ошибок 1σ). Значительное количество экспериментальных данных тяготеет к точке A , что свидетельствует о существенной роли атмосферных газов в формировании изотопного состава инертных газов исследованных образцов. Линию AF подчеркивают почвенные газы о-ва Хоккайдо, для которых мантийные компоненты Ne и Ar должны быть малыми по отношению к мантийному He , обладающему наибольшей подвижностью не только по вертикали (по глубине разлома), но и по горизонтали (в осадочной толще коры). Приведенные данные позволяют уточнить координаты точки F . Важно отметить, что эти координаты, установленные на основании экспериментальных данных, практически совпадают с расчетными координатами (точка F_{t_1}) — максимально достижимого фракционного разделения в процессе однократной перегонки с постоянным уровнем. Экспериментально не подтверждается процесс двухкратной перегонки (точка F_{t_2}) и, вероятно, как следствие этого процесс, приводящий к утяжелению изотопного состава (точка F_1). Эксперименты подтверждают и на уровне количественного учета эффекта фракционирования присутствие в образцах неона и аргона типа M , так как часть экспериментальных данных тяготеет к линии AM . Имеются также точки, подчеркивающие линию FM . Из рисунка определяются также координаты точки M .

Проведенный анализ позволяет сделать следующие основные выводы.

1. В исследованных образцах обнаруживается трехкомпонентная смесь неона и аргона, причем газы типа A и F имеют одно и то же атмосферное происхождение, но различную историю и различные миграционные пути. Процесс фракционирования атмосферных газов в исследованных образцах приводит только к обогащению инертных газов легкими изотопами, что для газовых образцов свидетельствует в пользу фракционного

разделения на границе осадочный чехол-атмосфера, в которую „уходит“ газовая смесь, обогащенная тяжелыми изотопами.

2. Исследованные образцы содержат неон и аргон типа М, изотопный состав которого не связан с фракционированием атмосферных газов, так как в этом случае изотопные сдвиги для неона и аргона различного направления. Газы такого типа не встречаются в образцах пород и газов континентальной коры, но такой состав обычен для лунного грунта и метеоритов. Это солнечный тип газов с небольшой добавкой космогенных компонентов. Учитывая это, а также данные по изотопии гелия и особенности геологического строения апробированных регионов можно с большой степенью достоверности считать, что газы типа М – это глубинные (мантийные) газы. Следовательно, мантийный гелий, обнаруженный в этих же образцах, – реликт гелия солнечного типа с добавкой радиогенного и древнего космогенного He. Таким образом, подтверждается вывод, сделанный ранее на основании иного рассмотрения экспериментального материала (Ануфриев и др., 1976, 1978; Craig, Lupton, 1976).

3. Интересным результатом, который необходимо подчеркнуть отдельно, является то обстоятельство, что глубинные газы при подъеме к поверхности Земли могут испытать двухкратное разбавление атмосферными газами, участвовавшими и не участвовавшими в процессе фракционирования. Таким образом, появляется возможность проследить миграционные пути атмосферных газов.

Мантийное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Полученные сведения об изотопном составе мантийного нерадиогенного аргона (рис. 2, б) позволяют предложить новый подход к идентификации мантийного отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (рис. 3). Эта величина (в наших обозначениях – тип М) дискуссионна, приводимые в литературе данные отличаются на много порядков (Ануфриев, 1979; Ozima, Kudo, 1972; Fischer, 1973; Ozima, Alexander, 1976, Kaneoka e.a., 1977; Tolstikhin, 1978; Saito e.a., 1978; Kaneoka, Takaoka, 1978). Вероятно, две причины ответственны в основном за эту ситуацию. Первая причина заключается в методических недостатках способов идентификации мантийного аргона, связанных с ограниченностью использованного экспериментального материала, некорректностью учета радиогенного аргона, образовавшегося в породах уже после того, как они потеряли контакт с мантией, а также с удаленностью использованных корреляционных связей. Вторая причина состоит в том, что нет веских оснований считать мантию гомогенной по величине отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, учитывая принципиально различную природу этих изотопов. В этом отношении газы, поступающие по глубинным разломам, корни которых по геофизическим данным уходят в мантию, возможно, дают более представительную информацию о мантийном аргоне, чем отдельные образцы океанических базальтов, точное происхождение которых по отношению к горизонтам мантии неизвестно. В модели на рис. 3 используется связь $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$

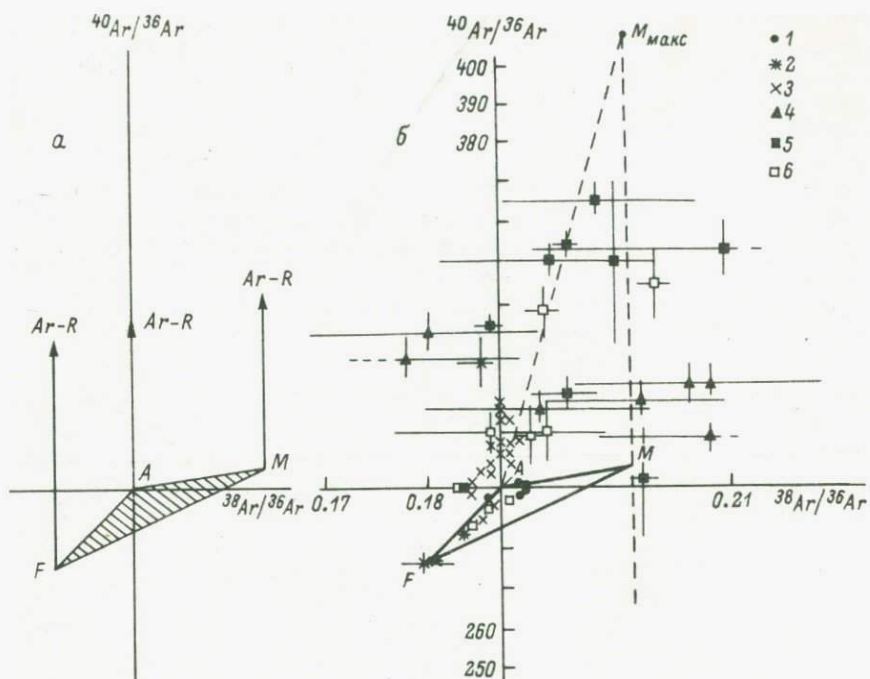


Рис. 3. Изотопные отношения аргона в мантийных образцах.

а - модель; б - соотношение модели и экспериментальных данных. $M_{\text{макс}}$ - максимально возможное значение $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_M$ согласно использованным данным для океанических базальтов. 1-4 - газы; 5, 6 - породы.

и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Сложность расшифровки данных этой модели состоит в учете влияния четвертого компонента (Ar-R) - корового происхождения в газах и образовавшегося *in situ* в молодых породах. Экспериментальные данные (Смелов и др., 1975; Ануфриев, 1978; Ануфриев и др., 1978; Krummacher, 1970; Nagao e.a., 1979, 1981) представлены в координатах модели на рис. 3, б. Механизм однократной перегонки, оправдавшийся при исследовании предыдущей модели (рис. 2), позволяет уверенно определить изотопный состав аргона типа F, получающийся при фракционировании атмосферного аргона. Несмотря на то что изотопное отношение $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_M$ стало известно (рис. 2), величину отношения $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_M$ из рис. 3, б можно определить менее однозначно. По газовым образцам Камчатки и Японских островов эта величина ≈ 305 . По газовым образцам Исландии, молодым изверженным породам и использованным материалам для коренных пород дна океанов эта величина несколько выше (до 350-400), если влияние аргона, образовавшегося в породах *in situ*, невелико. В базальтовых

стеклах (Ozima, Zashu, 1983; Kaneoka e.a., 1983) обнаружены большие изотопные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 6000$, однако по изложенным выше причинам кажутся более представительными для мантии (в среднем) результаты по газовым образцам (300–400). При этом экстремально высокие значения не исключаются. Вопрос состоит в том, могут ли они характеризовать мантию в целом. Попыток учета только захваченного породами ^{40}Ar в цитируемых работах не сделано.

Таким образом, наши данные поддерживают нижние оценки величины $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ для мантии в среднем. Отметим еще следующее. В рамках рассмотренных моделей становятся понятны изотопные сдвиги в аргоне, полученные ранее (Виноградов и др., 1966; Чердынцев, Шитов, 1967). Вероятнее всего, они связаны с обогащением аргона изотопом ^{36}Ar (что было принято за проявление мантийного аргона) в процессе фракционирования воздушного Ar . Мантийный аргон, вероятно, присутствует в тех образцах, для которых $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} > 296$, однако для точной идентификации необходимо знание величины отношения $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

Для характеристики моделей добавим еще, что экспериментальные точки для газовых образцов, лежащие по вертикали выше линии AF на рис. 3, вероятнее всего, обогащены изотопами ^{40}Ar корового происхождения, так как мантийному аргону соответствует, как это следует из рис. 2, величина отношения $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_M > 0.187$. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных для неона и аргона типа F позволяет распространить эту закономерность и на изотопный состав гелия, получающегося в результате фракционирования атмосферного гелия. Нетрудно определить, что $(^3\text{He}/^4\text{He})_F = 1.6 \cdot 10^{-6}$, т. е. на $\approx 15\%$ выше атмосферного значения.

Полученные результаты сведены в табл. 1.

Элементные отношения в мантийных и инертных газах. Для определения относительной распространенности инертных газов в мантии используем связь между отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$, а также $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ в мантийных образцах (Ануфриев, 1979). Первая величина служит надежной меткой для мантийного гелия, вторые — для мантийного неона и аргона, так как при любых возможных теоретических подходах к оценке этих величин, основанных на космической распространенности элементов, величины этих отношений в мантии должны на много порядков превосходить величины в атмосфере и породах континентального типа вследствие диссипации гелия из атмосферы и потерь гелия породами. Попытки исследовать связь $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ сделаны в работах (Nagao e.a., 1979, 1981) и далее (Верховский и др., 1983). В этом случае на величину измеренного в образцах отношения $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ влияет также радиогенный гелий корового происхождения (в газовых образцах) или радиогенный гелий, образовавшийся в породах после того, как они потеряли

Т а б л и ц а 1

Типы инертных газов и их изотопный состав в „мантийных образцах“ по использованным экспериментальным данным.

Тип газов	$^3\text{He}/^4\text{He} \cdot 10^6$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
A	1.4	9.8	0.029	0.187	296.5
F	1.6	10.3	0.03	0.179	276
M	15	11	0.031	0.2	300-400

контакт с мантией. Учет этого влияния в каждом конкретном случае труден, поэтому информация о мантийном отношении $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ может быть сильно искажена. На величину отношения $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ радиогенный гелий не влияет, что позволяет получить более точную информацию о мантийной величине $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$. Используя это отношение и мантийную величину $^3\text{He}/^4\text{He}$, установленную в настоящее время наиболее надежно, нетрудно получить мантийное отношение $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$.

Рассматриваемая модель в графическом виде представлена на рис. 4, а. Сплошной линией AM с быстрым выходом отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ на насыщение показано формирование смеси мантийного и атмосферного гелия и неона с учетом того, что $(^3\text{He}/^4\text{He})_M \gg (^3\text{He}/^4\text{He})_A$ и $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_M \gg (^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_A$. Влияние корового ^4He условно показано штриховкой со стрелками. Координатная точка He и Ne коры отмечена индексом К. Так как $(^3\text{He}/^4\text{He})_K \ll (^3\text{He}/^4\text{He})_A$, $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_K \ll (^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_A$, то в линейном масштабе рисунка точки А и К практически лежат в начале координат, совпадая с точкой 0. Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, б, заселяют площадь фигуры, показанной штриховкой на рис. 4, а, и поддерживают предложенную модель, которая позволяет найти мантийную величину $(^3\text{He}/^{20}\text{Ne})_M \approx 0.011$. Более наглядно модель выглядит в логарифмических координатах на рис. 5, на котором экспериментальные данные заполняют площадь нелинейного треугольника АКМ. Хорошо подчеркивается линия AM — смешения атмосферных и мантийных газов, которая в параметрической форме имеет следующее выражение:

$$\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{изм}} = \frac{^4\text{He}_M}{^4\text{He}_t} \left[\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_M - \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_A \right] + \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_A,$$

$$\left(\frac{^3\text{He}}{^{20}\text{Ne}}\right)_{\text{изм}} = \frac{^{20}\text{Ne}_M}{^{20}\text{Ne}_t} \left[\left(\frac{^3\text{He}}{^{20}\text{Ne}}\right)_M - \left(\frac{^3\text{He}}{^{20}\text{Ne}}\right)_A \right] + \left(\frac{^3\text{He}}{^{20}\text{Ne}}\right)_A, \quad (4)$$

$$\frac{^{20}\text{Ne}_M}{^{20}\text{Ne}_t} = \frac{^4\text{He}_M}{^4\text{He}_t} \frac{\frac{A'}{M'}}{1 - \frac{^4\text{He}_M}{^4\text{He}_t} \left(1 - \frac{A'}{M'}\right)}$$

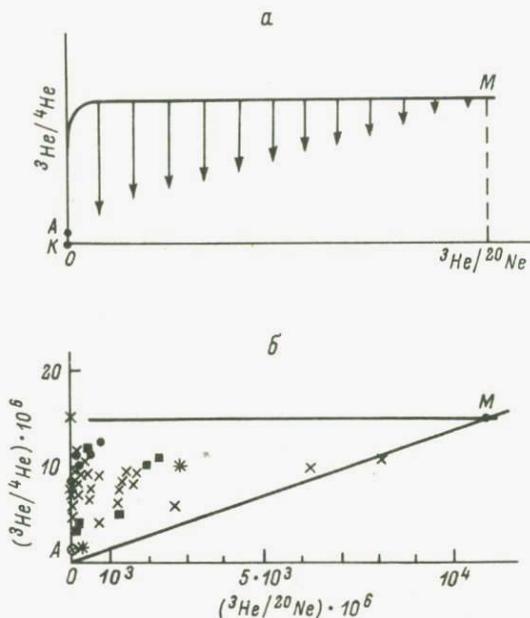


Рис. 4. Корреляционная связь между отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в мантийных образцах.

а - модель; б - соотношение модели и экспериментальных данных. Условные обозначения см. на рис. 3.

где $A' = (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_A$, $M' = (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_M$; индексы М, т, А соответственно обозначают мантийные, суммарные и атмосферные величины.

Параметром является величина $^4\text{He}_M/^4\text{He}_t$ (или $^{20}\text{Ne}_M/^{20}\text{Ne}_t$), изменяющаяся в диапазоне от 0 до 1. При построении кривых на рис. 5 использована величина $^3\text{He}/^4\text{He}_M = 15 \cdot 10^{-5}$ в соответствии с максимальным значением по экспериментальным данным. Считалось также, что точки А и К, К и М в линейном масштабе соединены прямыми линиями. Из графика определяется и величина $(^3\text{He}/^{20}\text{Ne})_K \approx 4 \cdot 10^{-4}$, которая занимает промежуточное положение между мантийной и атмосферной величинами.

Существенно за пределами площади фигуры на рис. 5 остаются две точки из всего массива экспериментальных данных по газовым образцам: вулканический газ Килауэа (Гавайи) и газ из скважины Хардинг-Каунти (США). Изотопные данные для этих образцов приведены в табл. 2. Между величинами отношения $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в этих образцах и во всех остальных, лежащих на площади треугольника, существует разрыв, не заполненный

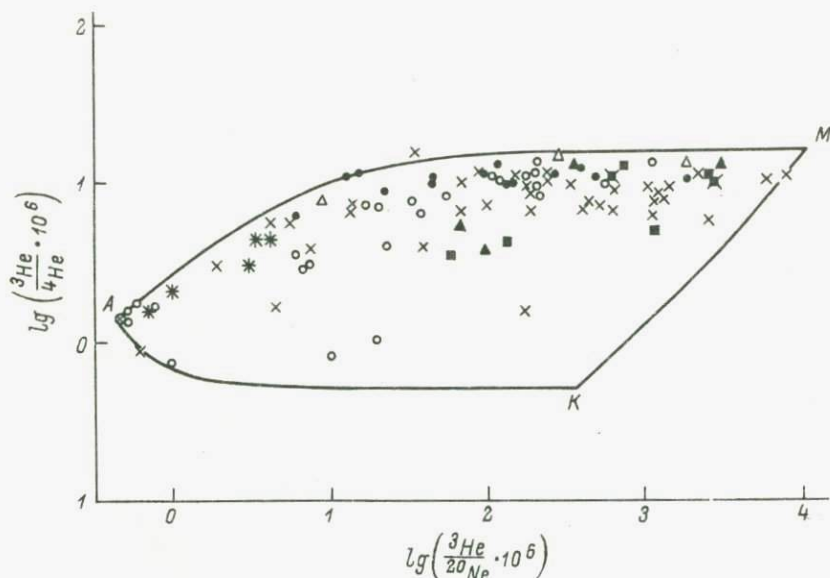


Рис. 5. Корреляционные связи рис. 4 в логарифмических координатах с добавлением данных из работы И. Л. Каменского и др. (1976).

Условные обозначения см. на рис. 3.

экспериментальными данными, что настораживает по следующим причинам.

1. Это может быть следствием проявления ошибок определения содержаний He и Ne (табл. 2). На реальность таких ошибок, приводящих к 100-кратному различию в абсолютных количествах, измеренных в различных лабораториях при использовании одних и тех же образцов, указано в работе (Craig, Lupton, 1976), из которой заимствованы данные для газа Киллауэа (к сожалению, это единственное измерение). То обстоятельство, что такое различие отмечено для базальтов, а не газовых образцов, не имеет принципиального значения. Тогда такой же причиной можно объяснить ≈ 10 -кратную разницу в абсолютных количествах газов для образцов Хардинг-Каунти, полученную по результатам измерений в двух лабораториях (Hennecke, Manuel, 1975; Phinney e.a., 1978).

2. Возможно, это результат преимущественной миграции в исследованные источники глубинного гелия в силу его большей подвижности по сравнению с неоном. Подтверждением реализуемости такой ситуации в природе являются многочисленные зарегистрированные случаи, когда содержание гелия в природных газах доходит до процентов (Якуцени, 1968). Не имеет принципиального значения то обстоятельство, что в этих случаях на-

Т а б л и ц а 2.

Инертные газы в некоторых природных газах

Место, литературный источник	${}^4\text{He} \cdot 10^6$ см ³ /см ³	${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \cdot 10^6$	${}^{20}\text{Ne} \cdot 10^9$ см ³ /см ³	${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$	${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$	${}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$
Вулканический газ Килауэа (Craig, Lupton, 1976)	-	20.9 <u>+1.1</u>	-	10.30 <u>+0.04</u>	-	1650 <u>+200</u>	0.038 <u>+0.005</u>
Скважина Хардинг- Каунти, среднее по данным (Hennecke, Manuel, 1975)*	1.80	-	14.1	10.3	≥7000	130	-
По данным (Phinney e.a., 1978)**	16.66 <u>+0.63</u>	4.4 <u>+0.45</u>	1.0 <u>+0.13</u>	11.6 <u>+0.9</u>	16200 <u>+340</u>	16800 <u>+2300</u>	0.074 <u>+0.012</u>

* Содержание газов определено с ошибкой $\pm 30\%$.

** Содержание газов определено с ошибкой в 20%, не учтенной в таблице.

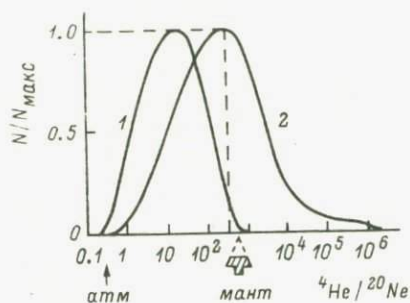


Рис. 6. Упрощенные и пропорционированные по максимумам гистограммы отношений ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ в мантийных образцах газов (1) и пород (2). Детализированные гистограммы показаны в работе А.Б. Верховского и др. (1983). Стрелками отмечено атмосферное (атм) и мантийное (мантийное) значения.

блюдается радиогенный (коровый) гелий, так как обсуждаются причины вариаций гелия в природных газах, вызванные его особой мобильностью (Будашевич и Башорин, 1971; Якуцени, 1980). В связи с этим нельзя исключить, что изменения в концентрациях газов в образце Хардинг-Каунти являются результатом изменения условий миграции газов (в первую очередь гелия) во времени, так как изотопные отношения Ne и Ar , полученные в двух лабораториях, удовлетворительно совпадают. И, наконец, нельзя полностью исключить также влияние гелия корового происхождения.

Учитывая вышеизложенное, феномен двух обсуждаемых образцов требует дальнейшего экспериментального изучения, а поэтому принятие максимальных данных $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{M}}$ по газу Хардинг-Каунти из работы (Phinney e.a., 1978) в качестве мантийной величины представляется спорным.

Так же нельзя считать безусловной поддержкой мантийного значения $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{M}} \geq 10^4$, предложенного в работе А.Б. Верховского и др. (1983), высокие значения этой величины наблюдаются в некоторых базальтах, так как на это отношение влияют конкурирующие процессы (Востров, Большаков, 1966; Крылов и др., 1974; Ануфриев и др., 1978; Ozima, Zashu, 1983).

Суммируя вышеизложенное, можно считать, что величина $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{M}}$ близка к максимальным величинам, надежно зарегистрированным в мантийных образцах газов, и эта же величина близка к средним значениям, обнаруженным в океанических коренных породах и других твердофазных образованиях, характеризующих мантию. Полученный нами на основании величины $({}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{M}} \approx 0.011$ результат $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{M}} = 300-1000$ для верхней мантии, связанный с вариациями $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{M}} = (1-4) \cdot 10^{-5}$, как видно из гистограммы на рис. 6, хорошо согласуется с критерием еще одного экспериментального определения этой величины (одновременно по максимуму в газах и по среднему в породах).

Исследование корреляционной зависимости ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ и ${}^3\text{He}/{}^{36}\text{Ar}$ (рис. 7) показывает, что основные закономерности смешивания изотопов гелия и ${}^{36}\text{Ar}$ в исследованных образцах аналогичны рассмотренным выше для гелия и неона. Полученная величина мантийного отношения $({}^3\text{He}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{M}} \approx 0.002$ при значениях

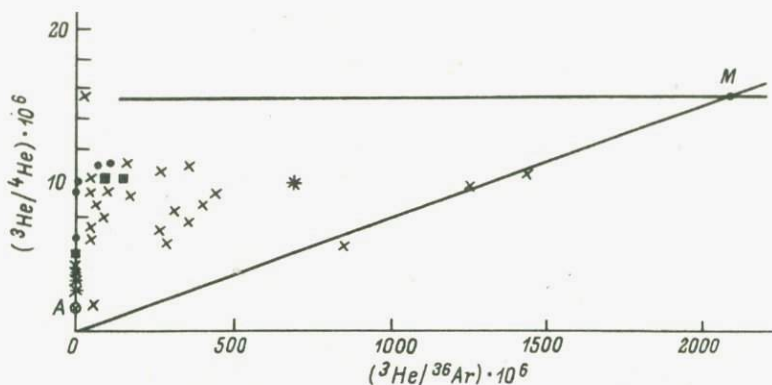


Рис. 7. Корреляционная связь ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ и ${}^3\text{He}/{}^{36}\text{Ar}$ в мантийных образцах.

Условные обозначения см. на рис. 3.

$({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_M = 300-400$ и $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_M = (1-4) \cdot 10^{-5}$ приводит к значению $({}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar})_M = 0.15-0.7$, что поддерживает результаты другого подхода к определению этой величины в работе И. Л. Каменского и др. (1974). Заметим, что нижний предел величины $({}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar})_M$ соответствует максимальным значениям $({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_M$ и $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_M$, не наблюдаемым в Курило-Камчатской зоне современного вулканизма.

Основные результаты сведены в табл. 3. Они хорошо подтверждают результаты более ранней нашей работы (Ануфриев, 1979). Некоторое отличие существует в элементных отношениях ${}^4\text{He}/N_i$, где N_i любой другой элемент. Связано это с тем, что в этой работе выбран более широкий диапазон вариаций величины мантийного отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$, учитывающий гетерогенность мантии.

Связь изотопных отношений гелия и неона в мантийных образцах. Как отмечалось, отсутствие линейной связи (рис. 8, а) иногда считается доводом в пользу фракционной природы изотопных вариаций неона. Выше показано, что основная зависимость между гелием и неоном (рис. 4, 5) — результат смешения мантийного и атмосферного компонентов — резко выраженная нелинейная связь, которая также проявляется и в координатах $({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{изм}}$, $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{изм}}$ (рис. 8, б). Для расчета этой зависимости к системе уравнений в параметрической форме (4) необходимо добавить еще одно:

$$\left(\frac{{}^{20}\text{Ne}}{{}^{22}\text{Ne}}\right)_{\text{изм}}^{-1} = \frac{{}^{20}\text{Ne}_M}{{}^{20}\text{Ne}_t} \left[\left(\frac{{}^{22}\text{Ne}}{{}^{20}\text{Ne}}\right)_M - \left(\frac{{}^{22}\text{Ne}}{{}^{20}\text{Ne}}\right)_A \right] + \left(\frac{{}^{22}\text{Ne}}{{}^{20}\text{Ne}}\right)_A. \quad (5)$$

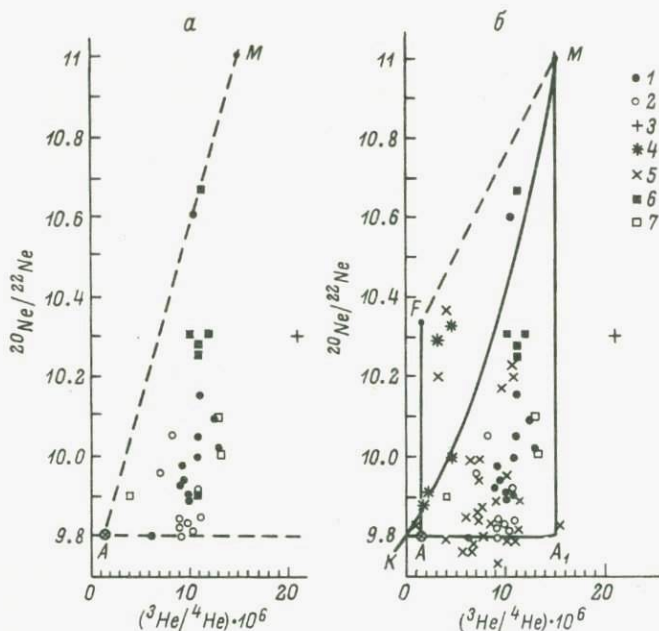


Рис. 8. Связь изотопных отношений гелия и неона в мантийных образцах. Видно, что линейная связь (а) практически отсутствует для большинства образцов; точка М намечена по данным Г.С. Ануфриева (1979). Основная зависимость (б) — нелинейная связь AA_1M с быстрым выходом величины $^3\text{He}/^4\text{He}$ на насыщение.

1 — 5 — газы; 6, 7 — породы.

Кривая AM , построенная согласно (4) и (5), с быстрым выходом величины $(^3\text{He}/^4\text{He})$ на насыщение приведена на рисунке. Результат смещения корового гелия и неона, для которых принято $(^3\text{He}/^4\text{He})_K = 0.3 \cdot 10^{-6}$ и $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_K = 9.8$, и мантийных на рисунке практически отображается прямой линией. Заметим, что точки K и A практически совпадают и проведенные линии образуют нелинейный «треугольник» AA_1MK , одной из вершин которого служит точка «перегиба» A_1 .

Подавляющее большинство экспериментальных точек заселяют площадь фигуры AA_1M . Хорошо подчеркивается линия AM . Некоторое смещение точек влево от этой линии может быть вызвано двумя причинами: 1) влиянием корового гелия, снижающего величину $^3\text{He}/^4\text{He}$; 2) более низким значением $(^3\text{He}/^4\text{He})_M$, например, $12 \cdot 10^{-6}$, а не $15 \cdot 10^{-6}$, как было выбрано при построении кривой AM . За пределами фигуры лежат две группы точек. Левая (фракционная) группа, заключенная между линиями AF и KM , в основном состоит из почвенных газов, для которых, как отмечалось ранее, ярко выражены газы фракционной

Т а б л и ц а 3.

Изотопные и элементные отношения инертных газов, характерные для мантии, по современным экспериментальным данным

Отношения	Величины	Отношения	Величины
${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$	$(1-4) \cdot 10^{-5}$	${}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$	0,011
${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	$11 \pm 0,3$	${}^3\text{He}/{}^{36}\text{Ar}$	0,002
${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	$0,031 \pm 0,001$	${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$	300-1000
${}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$	$0,20 \pm 0,01$	${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$	0,15-0,7
${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$	300-400		

природы (тип F). Правая „группа“ точек (вулканический газ Килауэа) имеет большее значение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$, чем выбрано в нашей модели, и подчеркивает вероятнее всего гетерогенность мантии Гавай по отношению к Курило-Камчатскому региону.

Данные на рис. 8 позволяют еще раз определить величину $({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_M = 11 \pm 0,3$. Бóльшее значение на сегодня зарегистрировано только в газе Хардинг-Каунти - $11,6 \pm 0,9$, которое в пределах ошибок (1σ) не противоречит нашему определению. Однако величина не безупречна, так как значение второго известного определения несколько меньше - 10,3.

Отметим еще следующее. Гетерогенность верхней мантии по величине отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$, отмечаемая также и другими исследователями, возможно, связана с вариациями концентрации ${}^4\text{He}_M$, величина которой может отражать локальные вариации U и Th в верхней мантии. В этом отношении можно ожидать, что распространенность реликтовых изотопов первичных газов солнечного типа в мантии значительно гомогеннее. Характерно, что с 1976 г., с которого возник и не затухает интерес к изотопным исследованиям неона в мантийных образцах, практически нет ни одного достаточно достоверного случая, когда бы была уверенно зарегистрирована величина $({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{изм}} > 11$. Это позволяет считать, что полученное нами (Ануфриев, 1979) значение $11 \pm 0,3$ для мантии достаточно постоянно даже на фоне мантийного отношения изотопов гелия $(1-4) \cdot 10^{-5}$. В связи с последним заметим, что феномен гелиевого отношения $\approx 10^{-4}$ в некоторых газовых фракциях алмаза (Ozima, Zashu, 1982) и джозефинита (Downing e. a., 1977) поддерживает модели гетерогенности (Manuel, Sabu, 1981), но требует дальнейших экспериментальных исследований.

Таким образом, изотопные данные по гелию и неону хорошо согласуются и однозначно свидетельствуют о наличии в мантии реликтов первичных газов солнечного типа, по крайней мере He, Ne, Ar. Это обстоятельство ликвидирует многие трудности, связанные с вопросом о природе мантийных инертных

газов, а также является важным доводом в пользу эволюционных моделей дегазации Земли. Данные согласуются также с двухстадийной дегазацией, модель которой рассмотрена в работе (Manuel, Sabu, 1981). Объективно остается только одна трудность — согласование высокого мантийного значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ с низким атмосферным значением этой величины. Пути преодоления этой трудности намечены в литературе в связи с обсуждением других особенностей относительной распространенности неона Земли: 1) влияние радиогенного неона, образовавшегося в коре; точный расчет этой величины затруднителен, и возможно, что согласование атмосферной и мантийной величин является тем способом, который позволит уточнить содержание $^{22}\text{Ne}_{\text{рад}}$ в атмосфере ($\approx 12\%$); 2) добавка неона, образованного космическими мезонами (Jeffri, Hagan, 1969; Takagi, 1970); 3) „убегание“ неона из атмосферы Земли, предлагаемое некоторыми исследователями (Henneske, Manuel, 1975). Слабой стороной этого предположения является противоречие современной модели тепловых потерь, которая не допускает диссипации неона. Второй вариант этой идеи — „убегание“ неона на ранней стадии существования Земли, когда физические параметры атмосферы были, вероятно, совершенно иными.

В связи с этим вопрос согласования не кажется безнадежно трудным. Возможно, что полученные данные по неону послужат еще одним стимулом к его решению.

Отметим, что мантийный компонент неона в исследованных образцах достаточно ярко выражен и достигает в некоторых случаях величины 70%. В среднем для исследованных нами газовых образцов доля мантийного неона составляет 15%, а в базальтах — 40%. Причина этого различия обсуждена выше.

Полученная величина отношения $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{м}}$, равная 11, несколько отличается от величины (≈ 12.5), характерной для современного солнечно-ветрового неона. Принципиальных трудностей это не создает, так как скорее существует избыток предположений, в рамках которых можно обсуждать это различие: 1) молодое Солнце ($4.6 \cdot 10^9$ лет назад) имело другой изотопный состав корпускулярного излучения; 2) мантийный реликтовый неон представляет собой смесь солнечно-ветрового и вспышечного неона, для которого по современным данным характерна величина $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}) = 7.7$; 3) исходное значение ≈ 12.5 уменьшилось за счет фракционирования при дегазации недр Земли (Ануфриев, 1980) и др.

Реликты космогенных изотопов в недрах Земли. Как было отмечено, кроме солнечного компонента мантийные инертные газы содержат избыточный ^{21}Ne из радиогенной (Ануфриев, 1978; Верховский и др., 1983) или космогенной (Ануфриев, 1978) природы. Будем считать, что левая граница сектора рис. 1, практически параллельная оси ординат, характеризует смесь первичного и ат-

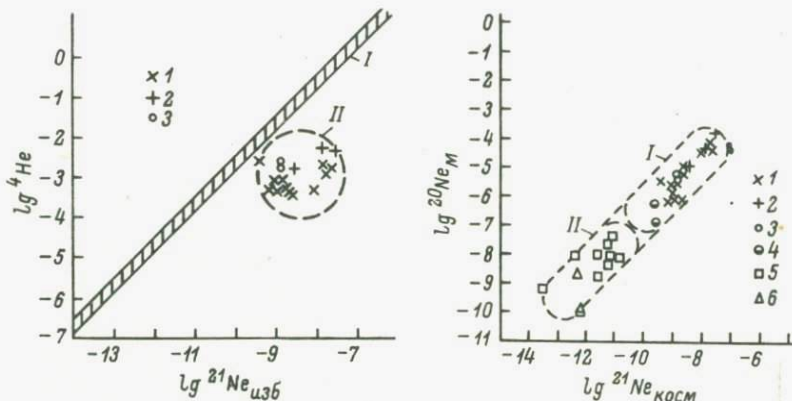


Рис. 9. Связь радиогенного ${}^4\text{He}$ и избыточного неона ${}^{21}\text{Ne}_{\text{изб}}$ в природных газах.

I – наиболее вероятное положение прямой (Верховский и др., 1983), вдоль которой располагаются точки, если ${}^{21}\text{Ne}_{\text{изб}} \equiv {}^{21}\text{Ne}_{\text{рад}}$; II – область существования точек для мантийных образцов. 1 – Камчатка, 2 – Курильские острова, 3 – Исландия.

Рис. 10. Корреляционная связь между мантийным, космогенным (косм) и первичным (M) неоном в мантийных образцах.

1 – 4 – газы (I); 5, 6 – породы (II). Величины ${}^{20}\text{Ne}_M$ рассчитаны по формуле

$${}^{20}\text{Ne}_M = {}^{20}\text{Ne}_{\text{изм}} \frac{1 - \frac{({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_A}{({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{изм}}}}{1 - \frac{({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_A}{({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_M}}$$

атмосферного неона, тогда отклонение экспериментальных точек вправо, пропорциональное избыточному неону, можно определить из формулы

$${}^{21}\text{Ne}_{\text{изб}} \approx {}^{21}\text{Ne}_{\text{изм}} \left[\left(\frac{{}^{21}\text{Ne}}{{}^{22}\text{Ne}} \right)_{\text{изм}} - \left(\frac{{}^{21}\text{Ne}}{{}^{22}\text{Ne}} \right)_A \right]. \quad (6)$$

Решить вопрос о природе избыточного неона удается сопоставив результаты вычислений для газовых образцов с установленной связью (Верховский и др., 1983) между ${}^4\text{He}$ и ${}^{21}\text{Ne}_{\text{изб}}$ для природных газов. Сравнение наших данных для газов Кам-

чатки, Курильских островов, Исландии (рис. 9) показало, что генетическая связь, характерная для радиогенного неона

$${}^4\text{He} = (2.7 - 1.5) \cdot 10^7 \cdot {}^{21}\text{Ne}_{\text{рад}},$$

для мантийных образцов газов полностью отсутствует. Следовательно, избыточный неон, как уже отмечалось (Ануфриев, 1978, 1981), является космогенным изотопом, характеризующим древнее космическое излучение (следы которого обнаруживаются и в других изотопных аномалиях; Лаврухина, 1981), взаимодействовавшее с протопланетным веществом на стадии аккреции Земли. Так как первичный и космогенный Ne в мантийных образцах связаны общностью резервуара, то в рамках гомогенной по реликтовым газам мантии эта общность должна проявиться в виде связи ${}^{20}\text{Ne}_M = C {}^{21}\text{Ne}_{\text{косм}}$, где $C = \text{const}$. Результаты, представленные на рис. 10, подтверждают эту связь. Разброс экспериментальных точек в первую очередь вызван ошибками определения ${}^{21}\text{Ne}_{\text{косм}}$ из (6), которые усилены операцией вычитания в квадратных скобках. В проанализированных образцах величина ${}^{21}\text{Ne}_{\text{косм}} / {}^{21}\text{Ne}_{\text{изм}}$ невелика, однако по всему массиву данных заметна и составляет приблизительно единицы процентов.

Существование космогенного Ne требует присутствия в мантии и других космогенных изотопов. По гелию такие данные получить трудно из-за влияния радиогенного ${}^4\text{He}$, образовавшегося *in situ*. Для аргона космогенная составляющая обнаруживается в величине $({}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_M = 0.2$, заметно большей, чем в аргоне, захваченном из солнечного ветра, по метеоритным и лунным данным. Исходя из этого, можно предположить, что древнее корпускулярное солнечное излучение и современное отличаются слабо. Учитывая, что Ar, захваченный из солнечной плазмы, характеризуется величиной ${}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 0.188$, практически не отличимой от воздушного значения (0.187), вычисление доли космогенного ${}^{38}\text{Ar}_{\text{косм}}$ можно сделать по формуле

$$\frac{{}^{38}\text{Ar}_{\text{косм}}}{{}^{38}\text{Ar}_{\text{изм}}} = \frac{1 - \frac{({}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_A}{({}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_M}}{1 - \frac{({}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_A}{({}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{косм}}}} \quad (7)$$

Диапазон значений для космогенных изотопов аргона известен из метеоритных данных (Лаврухина, 1972; Шуколюков и Левский, 1972): $1.2 \leq ({}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{косм}} \leq 1.6$. Расчет дает значение ${}^{38}\text{Ar}_{\text{косм}} / {}^{38}\text{Ar}_{\text{изм}} \approx 7\%$. Задаваясь величиной концентрации Ne и Ar в мантийном веществе (Ануфриев, 1979;

Толстихин и др., 1983), можно определить концентрацию $^{24}\text{Ne}_{\text{косм}}$ и $^{38}\text{Ar}_{\text{косм}}$, а также их соотношение, которое при сравнении с метеоритными данными свидетельствует в пользу заключения (Ануфриев, 1978) о потере значительной доли космогенного неона. Так как скорость продукции космогенных изотопов известна, то это позволяет вычислить время экспозиции протопланетного вещества (Ануфриев, 1978, 1981).

Таким образом, в недрах Земли сохранились реликты инертных газов солнечной и космогенной природы, несущие информацию о солнечном и космическом излучении в период аккреции планет.

З а к л ю ч е н и е

После открытия в мантии Земли гелия с аномальным изотопным составом возник ряд проблем и задач, имеющих, вероятно, определенное значение для планетологии, гео- и космохимии. Из них мы выбрали для анализа самую простейшую — выяснение природы реликтов мантийных газов. Как нам кажется эта проблема находится в фундаменте более общих и сложных исследований. Мы считаем, что первичная природа мантийного гелия для большинства специалистов является аксиомой, несмотря на разногласия в понимании природы других мантийных инертных газов. На наш взгляд, эти разногласия на данном этапе имеют право на существование и вполне закономерны, так как отражают смену некоторых концепций в науке о Земле. Мы сравнили точки зрения многих исследователей, иногда диаметрально противоположные, чтобы обнажить противоречия и найти в нашем понимании вопроса наиболее обоснованное решение. Главным результатом проделанного анализа является вывод о том, что недра Земли не были полностью дегазированы и содержат реликты древних солнечных и космогенных газов. Этот вывод в свою очередь требует признания, что мантийный резервуар инертных газов не менее представительен, чем атмосфера.

Основные результаты работы докладывались в 1983 г. в Москве на IX Всесоюзном симпозиуме по стабильным изотопам в геохимии и в феврале 1984 г. на Ленинградском городском изотопном семинаре. Автор благодарен коллегам, принявшим участие в дискуссии, за сделанные замечания, которые были учтены.

Л и т е р а т у р а

А н у ф р и е в Г. С. О космическом излучении в период аккреции Земли. — В кн.: X Ленинградский семинар по космофизике. Л., 1978, с. 185–204.

А н у ф р и е в Г. С. Изотопные отношения и распространенность легких инертных газов в геосферах. — ДАН СССР, 1979, т. 249, № 5, с. 1202–1206.

А ну ф р и е в Г.С. О закономерностях дегазации Земли. - ДАН СССР, 1980, т. 250, № 3, с. 672-675.

А ну ф р и е в Г.С. Солнечное и космическое излучение $4.6 \cdot 10^9$ лет назад. - Изв. АН СССР, Сер. физ., 1981, т. 48, № 4, с. 539-546.

А ну ф р и е в Г.С. Роль процессов фракционирования в формировании изотопного состава инертных газов в источниках зон современного вулканизма и в молодых породах. - В кн.: IX Всесоюз. симп. по стабильн. изотоп. в геохимии: Тез. докл. М., 1982, т. 1, с. 42-44.

А ну ф р и е в Г.С. Изотопный анализ инертных газов. - В кн.: Анализ неорганических газов. Л., 1983, с. 56-77.

А ну ф р и е в Г.С., Болтенков Б.С., Усачева Л.В., Капитонов И.Н. Вариации изотопного состава инертных газов во время солнечных вспышек (по образцам лунного грунта). - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1983, т. 47, № 9, с. 1830-1837.

А ну ф р и е в Г.С., Каменский И.Л., Павлов В.П. Аномальный изотопный состав неона в гидротермальных источниках зон современного вулканизма. - ДАН СССР, 1976, т. 236, № 6, 1454-1257.

А ну ф р и е в Г.С., Капитонов И.Н. Изотопный состав неона в камчатских и японских источниках. - В кн.: IX Всесоюз. симп. по стабильн. изотоп. в геохимии: Тез. докл. М., 1982, т. 1, с. 39-41.

А ну ф р и е в Г.С., Крылов А.Я. Изотопы неона в космохимии. - В кн.: Космохимия метеоритов, Луны и планет. Киев, 1980, с. 80-104.

А ну ф р и е в Г.С., Крылов А.Я., Болтенков В.С. Реликтовые инертные газы в породах дна океанов. - ДАН СССР, 1978, т. 241, № 6, с. 1424-1427.

Бродский А.И. Химия изотопов. М., 1957. 596 с.

Булашевич Ю.П., Башорин В.Н. О приуроченности высоких концентраций гелия в природных водах к пересечениям разрывных нарушений. - ДАН СССР, 1971, т. 204, № 4, 840-842.

Верховский А.Б., Шуколоков Ю.А. Изотопный состав неона в породах земной коры и происхождение ^{24}Ne рад в природных газах. - Геохимия, 1976, № 5, 778-781.

Верховский А.Б., Юргина Е.К., Шуколоков Ю.А. Элементные и изотопные отношения ювенильных благородных газов. - Геохимия, 1983, № 11, 1559-1576.

Виноградов В.И., Шанин Л.Л., Аракелянц М.М. Изотопный состав вулканического аргона. - ДАН СССР, 1966, т. 170, № 4, 932-935.

Востров Г.А., Большаков О.И. Проницаемость стекол для гелия. - Приборы и техника эксперимента, 1966, № 2, с. 112-115.

И з а к о в М.Н. Инертные газы в атмосферах Венеры, Земли и Марса и вопрос происхождения планетных атмосфер. - *Космические исследования*, 1979, т. 17, № 4, с. 602-610.

К а м е н с к и й И.Л., Л о б к о в В.А., П р а с о л о в Э.М., Б е с к р о в н ы й Н.С., К у д р я в ц е в а Е.И., А н у ф р и е в Г.С., П а в л о в В.П. Компоненты верхней мантии Земли в газах Камчатки (по изотопам Ne , Ar , C). - *Геохимия*, 1976, № 5, 682-695.

К а м е н с к и й И.Л., П р а с о л о в Э.М., Т и х о м и р о в В.В. О ювенильных компонентах в газовых залежах Сахалина (по изотопным данным). - *Геохимия*, 1974, № 8, 1226-1231.

К р а т к и й с п р а в о ч н и к по геохимии /Г.В. Войткевич, А.Е. Мирошников, А.С. Поваренных, В.Г. Прохоров. М., 1977. 184 с.

К р ы л о в А.Я., М а м ы р и н Б.А., Х а б а р и н Л.В., М а з и н а Т.И., С и л и н Ю.И. Изотопы гелия в коренных породах дна океанов. - *Геохимия*, 1974, № 8, 1220-1225.

Л а в р у х и н а А.К. Ядерные реакции в космических телах. М., 1972. 254 с.

Л а в р у х и н а А.К. Космогенные изотопы в ранней Солнечной системе. - *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1981, т. 45, № 4, 522-538.

Л е в с к и й Л.К. Два типа первичных газов в метеоритах и возможные процессы их захвата. - *Геохимия*, 1976, № 1, 93-102.

М а м ы р и н Б.А., Т о л с т и х и н И.Н., А н у ф р и е в Г.С., К а м е н с к и й И.Л. Аномальный изотопный состав гелия в вулканических газах. - *ДАН СССР*, 1969, т. 184, № 5, 1197-1200.

С м е л о в С.Б., В и н о г р а д о в В.И., К о н о н о в В.И., П о л я к Б.Г. Изотопный состав аргона в термальных флюидах Исландии. - *ДАН СССР*, 1975, т. 222, № 2, 429-432.

С о б о т о в и ч Э.В. Изотопная космохимия. М., 1974. 208 с.

Т о л с т и х и н И.Н. Происхождение и история летучих компонентов планет земной группы (в свете современных изотопных данных). Апатиты, 1980. 54 с.

Т о л с т и х и н И.Н., А з б е л ь И.Я., Г о л о в ч а н с к а я И.В. Эволюция изотопных систем Земли. 1. Данные изотопной космохимии и геохимии, определяющие характер эволюций изотопных систем, начальные и граничные условия. - В кн.: *Геохимия радиогенных изотопов на ранних стадиях эволюции Земли*. М., 1983, с. 179-208.

Т о л с т и х и н И.Н., А з б е л ь И.Я., Х а б а р и н Л.В. Изотопы легких инертных газов в мантии Земли, коре и атмосфере. - *Геохимия*, 1975, № 5, 653-666.

Чердынцев В.В., Шитов Ю.В., Избыток ^{36}Ar в вулканических и поствулканических газах СССР. - Геохимия, 1967, № 5, 618-620.

Шуклюков Ю.А., Ашкинадзе Г.Ш., Верховский А.Б., Шариф-Заде В.Б. Геохимия изотопов неона. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., 1975, с. 5-45.

Шуклюков Ю.А., Левский Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., 1972. 336 с.

Якуцени В.П. Геология гелия. Л., 1968. 232 с.

Якуцени В.П. Динамика современной дегазации Земли по данным гелиево-изотопного критерия. - В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М., 1980, с. 49-54.

Власк D.C. On the origin of trapped helium, neon and argon isotopic variations in meteorites I. Gas rich meteorites, lunar soil and breccia. II. Carbonaceous meteorites. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, vol. 36, N 3, p. 347-394.

Craig H., Lupton J.E. Primordial neon, helium and hydrogen in oceanic basalts. - Earth Planet. Sci. Lett., 1976, vol. 31, N 3, p. 368-385.

Dietrich W.F., Simpson J.A. The isotopic and elemental abundances of neon nuclei accelerated in solar flares. - Astrophys. J., 1979, vol. 231, N 2, pt 2, p. L91-L95.

Downing R.G., Hennecke E.W., Manuел O.K. Josephinite: a terrestrial alloy with radiogenic Xenon-129 and the noble gas imprint of iron meteorites. - Geochem. J., 1977. vol. 11, N 3, p. 219-229.

Eberhardt P. A neon-E - rich phase in the Orgueil carbonaceous chondrite. - Earth Planet. Sci. Lett., 1974, vol. 24, N 2, p. 182-187.

Eberhardt P., Geiss J., Graf H., Grögler N., Krähenbühl U., Schwelbier J., Schwarzmüller J., Stettler A. Trapped solar wind noble gases, exposure age and K/Ar-age in Apollo-11 lunar fines material. - In: Proc. Apollo-11 Lunar Sci. Conf., Houston, 1970, vol. 2, p. 1037-1070.

Fanale F.P. A case for catastrophic degassing of the Earth. - Chem. Geol., 1971, vol. 8, N 2, p. 79-105.

Fischer D.E. Primordial rare gases in the deep Earth. - Nature, 1973, vol. 244, N 5415, p. 344-345.

Geiss J., Eberhardt P., Bühler F., Meister J., Signer P. Apollo-11 and - 12 solar with composition experimental fluxes of He and Ne isotopes. - J. Geophys. Res., Space phys., 1970, vol. 75, N 31, p. 5972-5979.

H a m a n o Y., O z i m a M., Earth-atmosphere evolution model based on Ar isotopic data. - In: Terrestrial rare gases. Japan Sci. Soc. Press, 1978, p. 155-171.

H a r t R., H o g a n L. Earth degassing models and heterogeneous vs. homogeneous mantle. - In: Terrestrial rare gases. Japan Sci. Soc. Press, 1978, p. 193-206.

H e n n e c k e E.W., M a n u e l O.K. Noble gases in CO₂ well gas. - Earth Planet. Sci. Lett., 1975, vol. 27, N 2, p. 346-355.

J e f f e r y P.M., H a g a n P.J. Negative muons and isotopic composition of the rare gases in the Earth's atmosphere. - Nature, 1969, vol. 223, N 5212, p. 1253.

K a n e o k a I. Rare gas isotopes and fractionation: an indicator of gas transport into from magma. - Earth Planet. Sci. Lett., 1980, vol. 48, N 2, p. 284-292.

K a n e o k a I., T a k a o k a N. Excess ¹²⁹Xe and high ³He/⁴He ratios in olivine phenocrysts of kapuho lava xenoliths dunits from Hawaii. - Earth Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 39, N 4, p. 382-386.

K a n e o k a I., T a k a o k a N., A o k i K-I. Rare gases in phlogopite nodule and phlogopite-bearing peridotite in South African kimberlites. - Earth. Planet. Sci. Lett., 1977, vol. 36, N 2, p. 181-186.

K a n e o k a I., T a k a o k a N., C l a g u e D.A. Noble gas systematics for coexisting glass and olivine crystals in basalts and dunite xenoliths from Loihi Seamount. - Earth Planet. Sci. Lett., 1983, vol. 66, p.427-437.

K r u m m e n a c h e r D. Isotope composition of argon in modern surface volcanic rocks. - Earth Planet. Sci. Lett., 1970, vol. 8, N 1, p. 109-117.

M a n u e l O.K., S a b u D.D. The noble gas record of the terrestrial planets. - Geochem. J., 1981, vol. 15. N 3, p. 245-267.

M a s o r E., H e y m a n n D., A n d e r s E. Noble gases in carbonaceous chondrites. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1970, vol. 34, N 7, p. 781-824.

M a s o r., W a s s e r b u r g G.J. Helium, neon, argon, krypton and xenon in gas emanation from Yellowstone and Lassen volcanic National parks. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, vol. 29, N 5, p. 443-454.

M e w a l d t R.A., S p a l d i n g J.D., S t o n e E.C., V o g t R.E. The isotopic composition of solar flare accelerated neon. - Astrophys. J., 1979; vol. 231, N 2, pt 2, p. L97-L100.

N a g a o K., T a k a o k a N., M a t s u b a y a s c h i O. Isotopic anomalies of rare gases in the

Nigorikawa geothermal areas, Hokkaido, Japan. - Earth Planet. Sci. Lett., 1979, vol. 44, N 1, p. 82-90.

N a g a o K., T a k a o k a N., M a t s u b a y a s h i O. Rare gas isotopic composition in natural gases of Japan. - Earth Planet. Sci. Lett., 1981, vol. 53, N 2, p. 175-188.

O z i m a M., A l e x a n d e r E.C., Rare gas fractionation patterns in terrestrial samplex and the Earth-atmosphere evolution model. - Rev. Geophys. spac. phys., 1976, vol. 14, N 3, p. 385-390.

O z i m a M., K u d o K. Excess argon in submarine basalts and earthatmosphere evolution model. - Nature Phys. Sci., 1972, vol. 239, N 88, p. 23-24.

O z i m a N., Z a s h u S. Primordial He in diamond. - In: Fifth Int. Conf. Geochron., Cosmochron., Isotope Geol., Abstract., Japan, 1982, p. 296-297.

O z i m a M., Z a s h u S. Noble gases in submarine pillow volcanic glasses. - Earth Planet. Sci. Lett., 1983, vol 62, N 1, p. 24-40.

P e p i n R.O. Trapped neon in meteorites. - Earth Planet. Sci. Lett., 1967, vol. 2, N 1, p. 13-18.

P e p i n R.O., S i g n e r P. Primordial rare in meteorites. - Science, 1965, vol. 149, N 3681, p.253-264.

P h i n n e y D., T e n n y s o n J., F r i c k U. Xenon in CO₂ well gas revisited. - J. Geophys. Res., 1978, vol. 83, N B 5, p. 2313-2319.

S a b u D. D., M a n u e l O.K. The neon alphabet game. - Proc. Lunar Sci. Conf. 11-th, Houston, 1980, vol. 2, p. 879-899.

S a i t o K., B a s u A.R., A l e x a n d e r E.C.Jr. Planetary-type rare gases in an upper mantle-derived amphybole. - Earth Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 39, N 2, 274-280.

T a k a g i J. Rare gases anomalies and intense muon fluxes in the past. - Nature, 1970, vol. 227, N 5256, p. 362-363,

T h o m p s o n D.P., B a s u A.R., H e n n e c k e E.W., M a n u e l O.K. Noble gases in the earth's mantle. - Phys. Earth Planet. Inter., 1978, vol.17, N 2, p. 98-107.

T o l s t i k h i n I.N. A review: Some recent advances in isotope geochemistry of light rare gases.-In.: Terrestrial rare gases. Japan Sci. Soc. press, 1978, p. 33-62.

T u r c o t t e D.L. On the thermal evolution of the Earth. - Earth Planet. Sci. Lett., 1980, vol. 48, N 1, p. 53-58.

Turkian K.K. The terrestrial economy of helium and argon. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1959, vol. 17, N 1/2, p. 37-43.

Wetherill G.W. Variations in the isotopic abundances of neon and argon extracted from radioactive minerals. - Phys. Rev., 1954, second ser., vol. 2, N 3, p. 679-683.

Г.В. Овчинникова, С.З. Яковлева,
Э.П. Кутявин

U-Pb СИСТЕМЫ ГНЕЙСОВ РАЙОНА ОЗ. ЛИЦЕ (ЗОНА КОЛМОЗЕРО-ВОРОНЬЯ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Метаморфический осадочно-вулканогенный комплекс Полмос-Порос подробно изучен как геологически, так и геохронологически. Породы этого супракрустального комплекса были метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации. Однако минеральные парагенезисы в разных местах его распространения различны и отвечают низким (андалузит-силлиманитовый тип) и умеренным (дистен-силлиманитовый тип) давлениям. Если существование двух типов метаморфического воздействия является доказанным, то вопрос о том, происходило ли преобразование пород рассматриваемой зоны в двух последовательно разделенных по времени тектоно-магматических циклах или же оба типа метаморфизма принадлежат к единому циклу, остается дискуссионным. Исследуемый юго-восточный участок (район оз. Лице) сложен породами, метаморфизованными в эпидот-амфиболитовой фации с параметрами метаморфизма $T = 530-550$ С и $P = 5.5$ кбар.

Как показали исследования И.М. Горохова, О.А. Левченкова, И.М. Морозовой и др., процессы регионального метаморфизма сильно нарушили соотношение материнско-дочерних пар различных геохронометров. Так, Rb-Sr возрастные данные плагиогнейсов оказались ниже U-Pb значений, полученных по цирконам, выделенным из этих пород. Различие это объясняется тем, что закрытие U-Pb систем цирконов произошло на начальном этапе процесса метаморфизма, а Rb-Sr системы пород в целом оставались еще открытыми на заключительных стадиях метаморфических преобразований.

Известно, что цирконы являются одной из наиболее тугоплавких и устойчивых к наложенным процессам фаз породы. В породах в целом в ходе различных геологических процессов легко происходит нарушение замкнутости как Rb-Sr, так и U-Pb изотопно-геохимических систем. Степень перераспределения этих материнско-дочерних соотношений элементов различна и находится в зависимости от минералогического состава породы, а также от силы и условий метаморфического воздействия. Разное геохимическое поведение U, Pb, Rb и Sr как

в породах, так и в минералах (например, в U-Pb системе пород наиболее подвижным элементом является уран, в цирконах - свинец) может вызвать разный отклик соответствующих систем породы на одно и то же событие.

Поэтому комплексное изучение нескольких геохронометров в одной и той же породе дает возможность получить наиболее полную информацию об эволюции породы со времени ее становления (Moorbath e.a., 1973; Hart e. a., 1981; Baadsgaard e. a., 1976). В силу этого нам представлялось интересным исследовать для сравнения U-Pb системы тех образцов пород, в которых были ранее изучены их Rb-Sr системы, а также U-Pb системы цирконов.

Для работы были взяты образцы пород юго-восточного участка Колмозеро-Воронья (район оз. Лице-оз. Подмос). Петрографическое описание исследованных пород, проведенное Г. М. Друговой, приведено ниже.

Обр. 89 кл - мелкозернистый плагиогнейс. Состав: гранат, биотит, ставролит, плагиоклаз, кварц. Акцессорные минералы: рутил, турмалин, графит.

Обр. 89/2 кл - меланократовый полосчатый гнейс. Состав: гранат, ставролит, дистен, биотит, (N_m=1.626), плагиоклаз (№ 27-28), кварц. Акцессорные минералы: ильменит, турмалин, рутил, циркон, апатит.

Обр. 89/3 кл - мелкозернистый гнейс. Состав: биотит, плагиоклаз, кварц. Акцессорные минералы: турмалин, апатит, графит, ортит.

Обр. 89/7 кл - меланократовый плагиогнейс. Состав: гранат, дистен, ставролит, биотит, плагиоклаз, кварц. Акцессории: турмалин, графит.

Методика химического разложения образцов и выделение Pb и U для изотопных анализов описывается в этом сборнике в статье С. З. Яковлевой, Г. В. Овчинниковой.

Измерения изотопного состава Pb и U проводились на масс-спектрометрах МИ-1320 и МИ-1201 соответственно. Погрешности измерения изотопного состава Pb в пробах составляли: 0.2% для отношения $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и 0.15% для отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Полученные экспериментальные значения приведены в таблице.

На Pb-Pb диаграмме в координатах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 1) отмечается разброс экспериментальных данных. График на рис. 1 имеет лишь демонстрационное значение. Вычисление линии регрессии проводилось в координатах $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, что, как известно, объясняется удобством использования в расчетах непосредственно измеренных значений изотопных отношений свинца. Кроме того, обеспечиваются более низкие значения ошибок вычисляемых величин (отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ измеряется точнее, чем $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$).

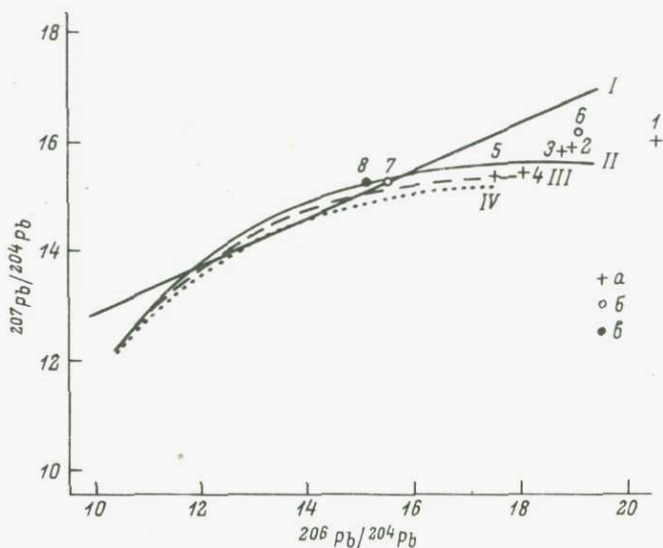


Рис. 1. График $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для свинца породы в целом и плагиоклазов.

а - породы в целом: 1 - обр. 89/3, 2 - обр. 89/2, 3 - обр. 89, 4 - обр. 89/6, 5 - обр. 89/7; б - плагиоклазы: 2 - обр. 89/2, 5 - обр. 89/7; в - обр. 89/2, за вычетом радиогенной добавки ($1.92 \cdot 10^9$ лет). I - изохрона второй стадии; II - кривая эволюции свинца верхней коры, $\mu = 12.24$; III - кривая эволюции свинца мантии, $\mu = 8.92$; IV - кривая эволюции свинца нижней коры, $\mu = 5.89$.

Расчитанное уравнение регрессионной зависимости имеет вид

$$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = (11.68 \pm 0.32) ^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} + (0.2172 \pm 0.017),$$

СКВО=10.3

Высокое значение параметра СКВО указывает на то, что регрессионная линия не является изохроной и может быть отнесена к разряду эрохрон.

Известно, что в общем случае прямолинейное расположение точек в Pb-Pb координатах возможно (кроме ложных изохрон и двух частных случаев трехстадийной модели; Gale, Mussett, 1973) при условии двухстадийной эволюции свинца, т. е. при полностью закрытой системе по отношению к миграции Pb и U. Модель не чувствительна к современным потерям Pb и U, что нередко встречается в породах в зонах гипергенеза. Поэтому отсутствие прямолинейной связи экспериментальных данных может свидетельствовать о наличии более сложной, чем двухстадийная, эволюции Pb в исследуемых породах. Вероятно, открытие системы произошло где-то в середине жизни породы,

Изотопный состав свинца и содержание РЬ и U для образцов пород в целом и плагиоклазов

Номер пробы	Содержание, $\cdot 10^{-6}$ г/г		$^{204}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	$^{238}\text{U} / ^{204}\text{Pb}$
	РЬ	U				
Породы в целом						
89/6	8.346	1.172	0.05535 \pm 0.00008	0.8566 \pm 0.0010	2.0533 \pm 0.001	8.70
89/3	17.400	3.159	0.04896 \pm 0.00014	0.7868 \pm 0.0018	1.9224 \pm 0.0050	12.05
89	10.042	1.364	0.05325 \pm 0.00007	0.8464 \pm 0.0009	2.0066 \pm 0.0019	8.53
89/2	9.30	1.320	0.05315 \pm 0.00020	0.8467 \pm 0.0020	2.0273 \pm 0.0070	9.07
89/7	16.42	1.554	0.05714 \pm 0.00020	0.8831 \pm 0.0021	2.1271 \pm 0.0048	5.87
Плагиоклазы						
89/2	12.05	0.2114	0.06447 \pm 0.00020	0.9843 \pm 0.0025	2.2415 \pm 0.0046	1.01
89/7			0.052583 \pm 0.00018	0.8538 \pm 0.0020	2.1936 \pm 0.008	

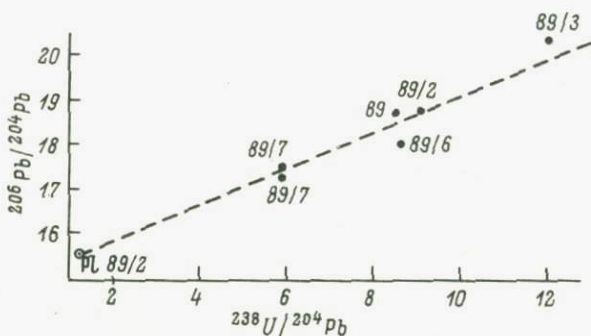


Рис. 2. График $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ для свинца породы в целом и плагиоклаза обр. 89/2.

так как фракционирование U от Pb в современное время, как уже упоминалось, не изменило бы изотопного состава свинца. Малый разброс точек вокруг аппроксимирующей прямой в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 2) также дает основание предложить, что U-Pb система открылась достаточно давно, а миграция U и Pb в гипергенных условиях имела место в очень малой степени.

Слабое влияние современных процессов, вызывающих миграцию материнско-дочерних изотопов в U-Pb системе, подтверждается положением фигуративных точек на графике „модифицированная конкордия“ (рис. 3). Как уже отмечалось (Овчинникова, Неймарк, 1983; Welke, Nicolaysen, 1981), эта диаграмма позволяет учесть искажающее влияние процессов миграции урана в гипергенных условиях путем отбраковки экспериментальных точек, отклоняющих изохрону в начало координат. Как видно, на графике отсутствуют точки, заметно тяготеющие к современному событию.

Если это так, то отсутствие события, вторично открывшего U-Pb систему в современное время, дает возможность предположить, что эволюция свинца в исследуемых породах подчинялась трехстадийной модели. В связи с этим для интерпретации полученных данных мы попытались применить трехмерный метод расчета возраста (Овчинникова, Неймарк, 1981). Было показано (Овчинникова, Неймарк, 1983), что этот метод дает возможность вычислить возраст и время наложенного процесса U-Pb систем объектов, содержащих большое количество обыкновенного свинца, для всех случаев нарушения замкнутости систем: привнос-вынос урана, вынос свинца и привнос свинца неизвестного изотопного состава. Значения возраста рассчитываются из коэффициентов плоскости, построенной по экспериментальным данным (в координатах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - \mu - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, либо $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} - \frac{1}{\mu} - ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$).

Разработанная программа расчета коэффициентов плоскости учитывает ошибки измеряемых экспериментальных величин по

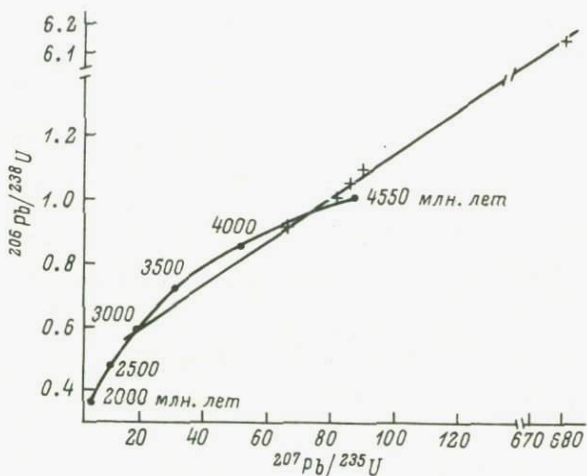


Рис. 3. График "модифицированная конкордия" для пород в цеполе и плагиоклаза обр. 89/2.

всем трем осям координат и попарную их корреляцию. Мерой геохимической дисперсии точек, определяющей отклонение их от плоскости за пределами экспериментальных ошибок, является величина СКВО.

Расчитанное уравнение плоскости регрессии для гнейсов района оз. Лица имеет следующий вид:

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (0.4462 \pm 0.051) ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (0.1138 \pm 0.028) \mu + (8.424 \pm 0.881). \text{СКВО} = 3$$

Величина СКВО-3 по критерию χ^2 незначимо отличается от 1, что подтверждает предположение об эволюции свинца в исследуемых породах в рамках трехстадийной модели. Поэтому вычисленные значения $t_1 = 3.36 \pm 0.23 \cdot 10^9$ лет и $t_2 = 1.92 \pm 0.24 \cdot 10^9$ лет с большой долей вероятности отвечают времени формирования пород (t_1) и времени наложенного процесса (t_2).

Значение $t_1 = 3.36 \cdot 10^9$ лет сильно отличается от возраста $t = 2.645 \pm 0.056 \cdot 10^9$ лет, полученного по Rb-Sr методу на тех же образцах пород И.М. Гороховым и др. и интерпретируемого ими как время окончания метаморфизма амфиболитовой фации. Нам кажется, что в связи с различными геохимическими особенностями поведения в породах материнских и дочерних элементов этих двух геохронометрических пар подобное расхождение возрастных значений неудивительно. Многие авторы отмечают большую миграционную способность Rb и Sr во время наложенных процессов, особенно сопровождающихся метасоматическими изменениями на регрессивной стадии метаморфизма (Taylor, 1975; Oversby, 1976).

Что касается $U-Pb$ систем пород, то общие закономерности поведения Pb и U во время метаморфических воздействий также приводят к выносу этих элементов в ходе прогрессивного регионального метаморфизма, особенно высоких ступеней, и привносу их при регрессивных преобразованиях и гранитизации. При этом в большой степени мигрирует уран (Неймарк, 1983). Следует учесть, что подобная тенденция выноса урана и свинца наиболее четко прослеживается для пород гранулитовой фации метаморфизма (Moorbath *et al.*, 1969; Gray, Oversby, 1972).

В образцах амфиболитовой фации "длина пробега" исследуемых элементов значительно меньше (Jacobsen, Wasserburg, 1978; Smithson, Decker, 1974).

В связи с этим при работе с образцами достаточного объема, когда их величина заведомо превышает длину миграции U и Pb , представляется вероятным в ряде случаев заглянуть "сквозь" метаморфизм и получить информацию о возрасте становления породы (Montgomery, Hurley, 1978).

Геохимическим критерием, который может быть использован как доказательство незначительного воздействия амфиболитового метаморфизма на $U-Pb$ систему исследуемых пород, является применение графического построения в координатах $lg C_U - lg C_{204Pb}$

Как было показано (Неймарк, 1983), для магматических пород наблюдается линейный тренд $lg C_U - lg C_{204Pb}$ с тангенсом угла наклона, близким к 1. Породы более сложной геохимической истории закономерно смещены относительно этого тренда. Поэтому если экспериментальные точки пород образуют линейную связь в упомянутых координатах, то это указывает на слабое влияние наложенных процессов на изначальную $U-Pb$ систему пород. В нашем случае на рис. 4 виден малый разброс точек относительно тренда магматических пород, что свидетельствует о малой дифференциации U относительно Pb , т. е. о предполагаемом изохимизме амфиболитового метаморфизма в отношении этих элементов в пределах образцов пород в целом (средняя проба для каждой точки выделялась из ≈ 10 кг породы).

В то же время некоторые минеральные фазы породы могли оказаться затронутыми этим процессом. Так, по данным О.А. Левченкова и С.З. Яковлевой, цирконы из гнейсов и сланцев исследуемого района были частично перекристаллизованы во время начального этапа процесса метаморфизма 2,76 · 10⁹ лет назад. Кроме того, положение точек для кристаллического вещества цирконов на графике с конкордией предполагает наличие в минерале более древней фазы, что дает авторам основание считать время становления вулканитов зоны $\approx 3 \cdot 10^9$ лет.

Перераспределение свинца показывают также два проанализированных нами образца плагиоклазов, выделенных из образцов гнейсов 89/2 и 89/7 (см. таблицу, рис. 1). Точки, отвечающие изотопному составу свинца этих минералов, отклоняются от тренда точек породы в целом.

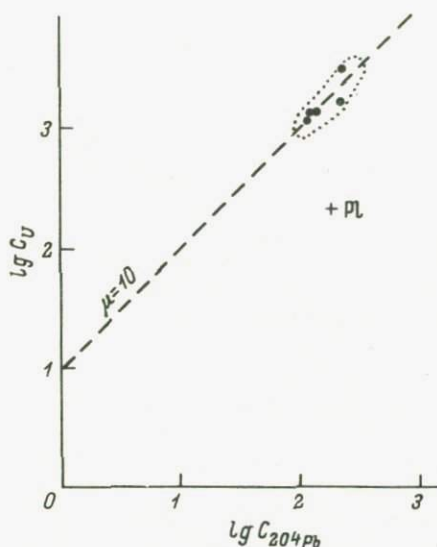


Рис. 4. График $\lg C_U - \lg C_{204Pb}$ для пород в целом.

Следует заметить, что плагиоклазы, равно как и калиевые полевые шпаты, являются минералами-акцепторами свинца, который в связи с близостью ионного радиуса к K^+ и Ca^{2+} может изоморфно замещать в кристаллической решетке соответствующих минералов эти элементы. Радиогенный свинец попадает в них во время наложенного процесса, возможно с флюидной фазой. Так как минералы содержат очень мало урана, то в

ряде случаев они могут быть использованы либо как индикаторы первичного свинца породы, либо как показатели перераспределения свинца (Rosholt e. a., 1973; Vidal e.a., 1980).

Оценка $Pb-Pb$ возраста для пары порода-плагиоклаз (обр. 89/2) дала значение $2.83 \cdot 10^9$ лет, что довольно близко приближается ко времени метаморфизма. Однако вычисленное значение можно считать возрастом только при условии полной гомогенизации свинца. Более вероятно частичное перераспределение, которое могло произойти и (или) во время упомянутого метаморфизма и (или) при еще одном событии ($1.92 \cdot 10^9$ лет тому назад), которое было рассчитано нами в рамках трехстадийной модели как время открытия $U-Pb$ систем пород в целом.

Небольшой сдвиг изотопного состава фигуративной точки плагиоклаза обр. 89/2, поправленной на радиогенную добавку свинца, накопившегося со времени $1.92 \cdot 10^9$ лет назад (рис. 1), не дает однозначного ответа на вопрос о времени перераспределения свинца в породе. Процесс $1.92 \cdot 10^9$ лет не отразился ни на $U-Pb$ системах цирконов, ни на $Rb-Sr$ системах пород в целом. Дата, вероятно, отражает термальное событие, регистрируемое $K-Ar$ методом на этих породах. Механизм, вызывающий перераспределение Pb и U при подобных событиях, требует дальнейшего изучения.

Как было показано в работе Г.В. Овчинниковой и Л.А. Неймарка (1981), свободный член уравнения плоскости, которая аппроксимирует изотопные отношения свинца и урана в трехстадийной модели, представляет собой уравнение прямой линии в координатах $^{207}Pb_i / ^{204}Pb_i - ^{206}Pb_i / ^{204}Pb_i$. Прямая может интерпретироваться либо как линия смешения первичного и привнесенного в породу свинца (при условии привноса обычного

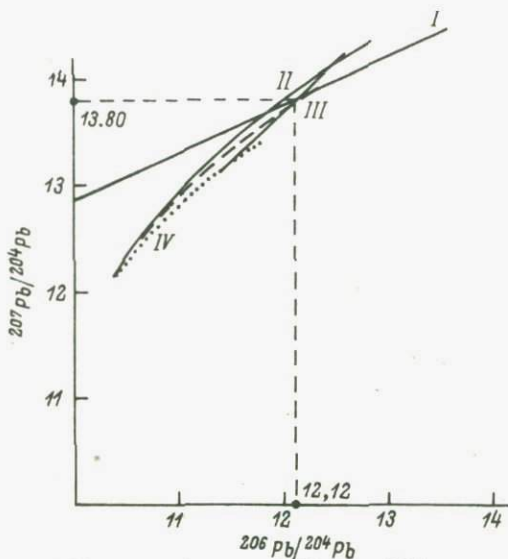


Рис. 5. График $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

I - изохрона второй стадии; II - кривая эволюции свинца верхней коры; III - кривая эволюции свинца мантии; IV - кривая эволюции свинца нижней коры.

или аномального свинца неизвестного изотопного состава), либо как изохрона второй стадии эволюции свинца в породе, делящейся от времени кристаллизации породы (t_1) до времени открытия системы (t_2). Зная коэффициенты плоскости регрессии, легко написать уравнение изохроны для каждого конкретного случая.

Для исследуемых пород района оз. Лице изохрона второй стадии имеет вид: $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 0.4462 \cdot ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} + 8.424$. Графическое изображение ее показано на рис. 1. Эту линию можно представить как геометрическое место точек изотопных отношений свинца, которые имели место $1.92 \cdot 10^9$ лет тому назад. На диаграмме видно, что изохрона пересекает три кривые эволюции свинца - мантии, верхней коры и нижней коры, рассчитанные с позиции модели плюмботектоники (Дое, Zartman, 1975). Модельные возрасты для точек пересечения прямой со всеми тремя кривыми накопления различны. Наиболее близко модельные значения возраста совпадают с радиометрическими, вычисленными из коэффициента плоскости, только для мантийной кривой накопления свинца.

С целью более точного выяснения генетического происхождения свинца пород на рис. 5 представлен тот же график в более растянутых координатах. Все три кривые накопления соединены линией, пересекающей каждую кривую в точке, отвечающей возрасту пород $t = 3.36 \cdot 10^9$ лет. В этом случае точка пересечения изохроны второй стадии и прямой должна соответ-

ствовать изотопному составу первичного свинца пород. Для исследуемых пород оценочное значение изотопного состава первичного свинца оказались равным: $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 13.80$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 12.12$. На рис. 5 также хорошо видно, что источник пород был в основном мантийного происхождения с небольшой долей свинца, имеющего верхнекоровое происхождение. Этот факт предполагает, что, при условии эволюции свинца исследуемых пород в рамках трехстадийной модели, супракрусальные толщи в зоне Колмозеро-Воронья образовались 3.36×10^9 лет назад в результате плавления мантийного субстрата с примесью либо осадков, либо коровых пород, что не противоречит геологическим представлениям о генетическом происхождении комплекса Полмос-Порос.

Л и т е р а т у р а

Н е й м а р к Л.А. Геохимические аспекты изохронной модели U-Pb метода датирования по породе в целом. - Тез. докл. Всесоюз. школы семинара "Методы изотопной геологии", г. Звенигород, М., 1983, с. 129-131.

О в ч и н н и к о в а Г.В., Н е й м а р к Л.А. Проблема избыточного свинца в метеоритах. - Геохимия, 1981, №8, с. 1091-1102.

О в ч и н н и к о в а Г.В., Н е й м а р к Л.А. Изотопно-геохронологическая интерпретация трехкомпонентных уран-свинцовых систем. - Тез. докл. Всесоюз. школы семинара "Методы изотопной геологии", г. Звенигород, М., 1983, с. 128-129.

B a a d s g a r d H., L a m b e r t R.St.J. and K r u p i c k a J. Mineral isotopic age relationships in the polymetamorphic Amitsoq gneisses, Godthaab District W. Greenland. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, vol. 40, p. 513-527.

D o e B.R., Z a r t m a n R.E. Plumbotectonics 1. The phanerozoic. - In: Geochemistry of hidrothermal ore deposits. New York, 1979.

G a l e N.H., M u s s e t t A.E. Episodic uranium-lead models and the interpretation of variations in the isotopic composition of lead in rock. - Rev. Geophys. Space Phys., 1973, vol. 11, N 2, p. 37-86.

G r e y C.M., O v e r s b y V.M. The behavior of lead isotopes during granulite facies metamorphism. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, vol. 36, N9, p. 939-952.

H a r t R.J., W e l k e H.J., N i c o l a y s e n L.O. Geochronology of the deep profile through archaean basement at Vredefort, with implications for early crustal evolution. - J. Geophys. Res., 1981, vol. 86, NB11, p. 10663-10680.

J a c o b s e n S.B., W a s s e r b u r g G.J. Interpretation of Nd, Sr and Pb isotope data from archaean migmatites in Lofoten-Vesterålen, Norway. - Earth Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 41, N 3, p. 245-253.

M o n t g o m e r y C.W., H u r l e y P.M. Total-rock U-Pb and Rb-Sr systematics on the Imataca series, Guayana Shield, Venezuela. - Earth. Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 39, N 5, p. 281-290.

M o o r b a t h S., W e l k e H., G a l e N.H. The significance of lead isotope studies in ancient, high grade metamorphic basement complexes, as exemplified by the Lewisian rocks of Northwest Scotland. - Earth Planet. Sci. Lett., 1969, vol. 6, N 4, p. 245-256.

M o o r b a t h S., O'N i o n s R.N., P a n k h u r s t P.J. Early archaean age for the Isua iron formation, W. Greenland. - Nature, 1973, vol. 245, N 5421, p. 138-139.

O v e r s b y V.M. Isotopic ages and geochemistry of archaean acid igneous rocks from the Pilbara, W. Australia. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, vol. 40, N 7, p. 817-829.

R o s h o l t J.N., Z a r t m a n R.E., N k o m o J.T. Lead isotope systematics and uranium depletion in the Granite Mountains, Wyoming. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1973, vol. 84, p. 989-1002.

S m i t h s o n S.B., D e c k e r E.R. A continental crustal model and its geothermal implications. - Earth Planet. Sci. Lett., 1974, vol. 22, N 3, p. 215-225.

T a y l o r P.M. An early precambrian age for migmatitic gneisses from Vikanib, Vesterålen, North Norway. - Earth Planet. Sci. Lett., 1975, vol. 27, N 1, p. 35-42.

V i d a l Ph., B l a i s S., J a h n B.M., C a p d e v i l e R. U-Pb and Rb-Sr systematics of the Suomussalmi archaean greenstone belt (Eastern Finland). - Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, vol. 44, p. 2033-2044.

W e l k e H., N i c o l a y s e n L.O. A new interpretive procedure for Whole rock U-Pb systems applied to the Vredefort crustal profile. - J. Geophys. Res., 1981, vol. 86, N 11, p. 10680-10687.

Е.Б. Андерсон, В.Г. Заславский,
С.А. Никитин, Т.А. Марков, Г.Н. Кучина,
А.Ф. Лобиков, Л.И. Андреевский

ИЗОТОПНОЕ ДАТИРОВАНИЕ УРАНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В РАМКАХ 3-ЭТАПНОЙ МОДЕЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕЛЕНИДОВ ВИСМУТА И СВИНЦА В КАЧЕСТВЕ „ВТОРИЧНЫХ” ГЕОХРОНОМЕТРОВ

Урановые минералы, особенно наиболее распространенные из них окислы урана, в большинстве случаев являются гетерогенными образованиями, состоящими из двух и более минеральных фаз – разноокисленных окислов, часто с присутствием силикатной и титанатной составляющих. Они постоянно насыщены примесями сульфидов Fe, Mo, Pb. Сложность состава природных окислов урана связана как со спецификой их филогенеза (реализацией окисного – путем выпадения окислов из ураноносных растворов либо силикатного – за счет разложения коф-финита, либо титанатного путей образования и последующих фазовых превращений; Дымков, 1973), так и с легкостью их изменения под воздействием наложенных процессов (окисление, гидратация, изменение физических свойств и кристаллической структуры и т. п.). Это предопределяет и изотопную гетерогенность окислов урана, постоянно фиксируемую на урановых месторождениях и вызывающую значительные трудности при интерпретации геохронологических данных.

Эффективным методом решения задач геохронологии и изотопии свинца на урановых месторождениях является разработанная И.В. Чернышевым с сотрудниками методика датирования локальных проб. Ее особенности и преимущества подробно изложены в работах (Чернышев и др., 1977, 1978).

В настоящей статье рассматриваются результаты исследования гетерогенных окислов урана и сопутствующей висмут-селеновой минерализации на одном из рудопоявлений в докембрийских осадочно-метаморфогенных породах. Приведенные данные в качестве примера датирования объекта представляют интерес при рассмотрении их на диаграмме с конкордией, где полученные в терминах модели Везерилла три самостоятельные изохроны образуют „треугольник дискордантности”, характерный для 3-этапной модели, а один из метаморфических эпизодов подтверждается независимыми данными по изотопии свинца в висмут-селеновых минералах.

В работе применена указанная методика локального датирования минералов, предварительно изученных оптическим, микронзондовым, рентгеноструктурным, спектрофотометрическим и другими локальными методами по тем же микрообъемам вещества, которые использовались для изотопного датирования.

Извлечение локальных проб массой 0,5–3 мг из урановых минералов проводилось путем оптически контролируемого вы-

сверливания с поверхности аншлифов с помощью специально изготовленного микропроботборника. Пробы разлагались азотной кислотой с добавлением плавиковой в тefлоновых кюветах в токе азота. Свинец и уран выделяли с помощью колоночной ионообменной хроматографии на анионите Дауэкс 1×8 200-400 меш в хлоридной форме. Содержания урана и свинца определяли методом изотопного разбавления. Изотопный анализ проводился на масс-спектрометре МИ-1201Б, укомплектованном ЭВМ СМ-1. Для получения ионов свинца применяли алюмосиликатный эмиттер. Воспроизводимость и точность масс-спектрометрического анализа проверяли с помощью изотопных стандартов свинца „Галенит-70“ и NBS SRM-981 и SRM-982.

Итоговые экспериментальные погрешности определения отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составили соответственно 1,5 и 2 % при содержании ^{204}Pb в пробе около 0,1 % и 2,5 и 3,5 % при содержании ^{204}Pb около 0,9 %.

Холостой опыт по свинцу в условиях локального метода составил $1 \cdot 10^{-8}$ г.

Все расчетные операции, включая расчет изохрон полиномиальным методом наименьших квадратов и определение точек пересечения с конкордией, выполнены на ЭВМ СМ-1.

Изучено несколько керновых образцов из трех близрасположенных участков в пределах единого рудопоявления. Детальными исследованиями окислов урана установлено наличие двух генераций настурана, отличающихся всей совокупностью свойств и характером процессов изменения. Каждая из них состоит из двух фаз - перзичной высокоотражающей и вторичной (перекристаллизованной) низкоотражающей. Сравнительная минералогическая характеристика окислов урана приведена в табл. 1.

Настурн-1 образует крупные (до 1-2 см) выделения, центральные части которых сложены высококристаллической первичной фазой с высокими показателями отражения и Pb/U отношением. Свинец в них распределен равномерно, почти отсутствует мелкая вкрапленность галенита (наличие которой обычно свидетельствует о высвобождении части радиогенного свинца из структуры минерала под воздействием наложенных процессов). По периферии выделений настурна-1 и вдоль трещин в нем развивается вторичная, по-видимому, перекристаллизованная фаза, отличающаяся всеми минералогическими параметрами, в том числе пониженным Pb/U отношением в самой фазе, и содержащая обильную вкрапленность галенита, приуроченную к нарушениям и микротрещинам.

Такой тип изменения характерен лишь для одного из двух участков рудопоявления, где был встречен первичный настурн-1.

Во втором участке наблюдается своеобразное „растворение“ периферийных частей зерен с образованием коррозионного вида поверхностей, а также интенсивное замещение настурна сульфидами.

Т а б л и ц а 1

Минералогическая характеристика окислов урана

Генерация	Фаза	Коэффициент отражения, %	Pb/U	Микротвердость, кгс/см ²	Элементы-примеси, %	Параметр элементарной ячейки, Å
Настуран-1	Первичная	19-20	0.25-0.38	500	Ca-3.6 Si-0.15 Fe-0.1	5.46
	Вторичная (перекристаллизованная)	10-12	0.01-0.02	600	Ca-12.2 Si-3.1 S-0.06 Fe-0.07	
Настуран-2	Первичная	14-16	0.03-0.05	610	Ca-9.3 Si-1.3 S-0.1	5.44
	Вторичная (перекристаллизованная)	10-12	0.01-0.02	600		
	Вторичная, замещаемая ванадиевыми слюдками	8-12	0.03-0.05	195	Ca-2.5-6 Si-0.7 K-0-10.0 V-7.2-20.5	

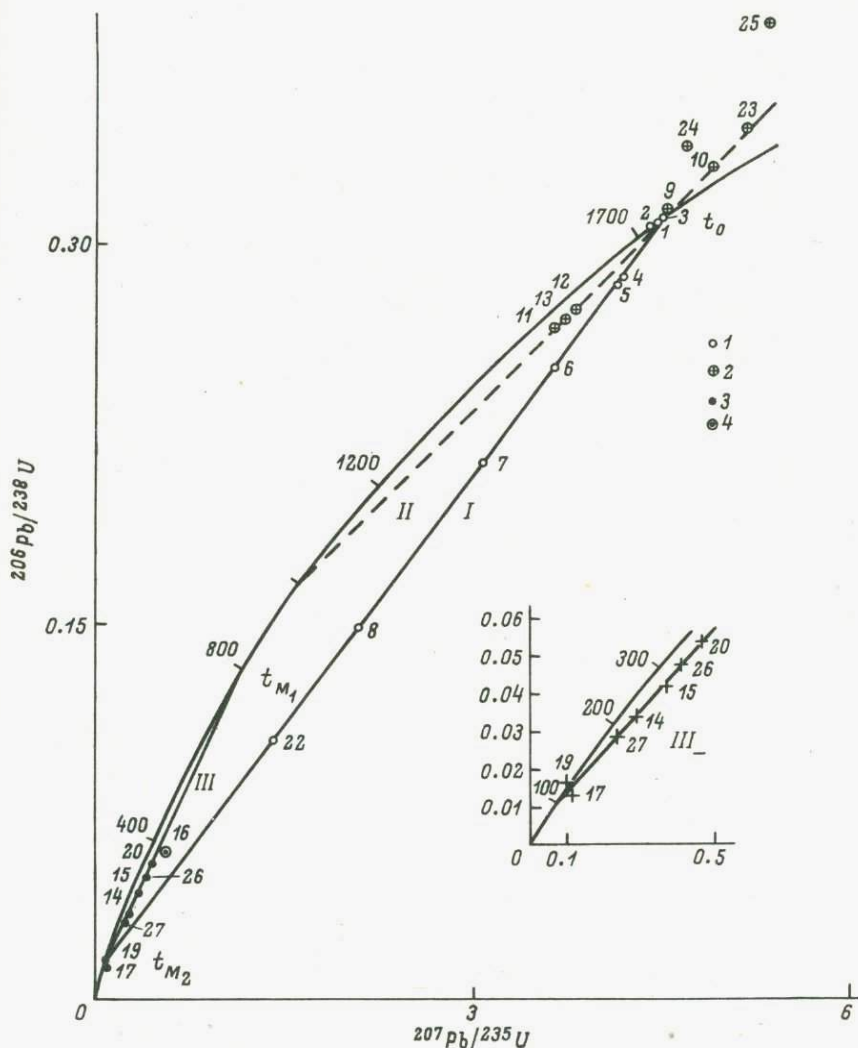


Рис. 1. Изохронная диаграмма с конкордией для локальных проб окислов урана.

1 - двухфазный настуран-1, 2 - настуран-1 с коррозионной поверхностью, замещаемый сульфидами; 3 - настуран-2; 4 - смесь настурана-1 и настурана-2.

Образования низкоотражающей фазы при этом не происходит. По данным микронзондового анализа, в этом случае фиксируется вынос свинца из краевых частей кристаллов с частичным образованием самостоятельной минеральной фазы - гапенита.

Т а б л и ц а 2

Результаты локального уран-свинцового датирования окислов урана

Номер пробы	Краткая характеристика материала	Содержание, %		Изотоп-
		U	Pb	²⁰⁴ Pb
1	Настуран-1, первичная фаза	64.601	19.541	0.055
2	То же	63.623	19.193	0.053
3	"	63.071	18.894	0.025
4	Настуран-1, первичная фаза в 2 мм от контакта с вторичной фазой	66.297	18.433	0.047
5	Настуран-1, первичная фаза с 10% вторичной примеси	62.731	17.515	0.049
6	Настуран-1, первичная фаза - 50% + вторичная фаза - 50%	63.697	18.685	0.263
7	То же, в соотношении 40 и 60%	65.629	13.747	0.107
8	30 и 70%	50.932	8.139	0.167
22	20 и 80%	50.678	6.813	0.400
9	Настуран-1, из второго участка рудопроявления, первичная фаза	53.486	19.384	0.281
11	Настуран-1 с корродированной поверхностью зерен	63.229	16.657	0.082
12	То же	63.107	17.257	0.110
13	"	60.251	15.725	0.033
10	Настуран-1, замещаемый сульфидами	60.327	20.149	0.082
23	То же	51.139	23.347	0.292
24	"	47.89	24.844	0.529
25	"	48.849	23.839	0.373
14	Настуран-2, первичная фаза - 20% + вторичная фаза - 80%	57.560	3.607	0.695
15	То же, в соотношении 40 и 60%	64.383	3.975	0.542
26	То же	65.56	3.310	0.443
27	То же, в соотношении 20 и 80%	60.17	4.289	0.900
16	Смесь настурана-1 и настурана-2	41.594	3.421	0.521
17	Настуран-2, замещаемый слюдками	56.980	2.648	0.964
19	То же	30.042	2.551	1.113
20	То же, с примесью вмещающего карбоната	7.300	0.582	0.544

Настуран-2, обнаруженный в тех же образцах из первого участка рудопроявления, где встречен и настуран-1, а также из третьего близповерхностного участка, образует сферолито-подобные и тонкопрожилковые выделения. Он отличается по минералогическим свойствам и является явно более поздним минералом. По первичной фазе настурана-2, так же как и в предыдущем случае, развивается перекристаллизованная вторичная фаза. Процесс сопровождается типичной для таких случаев частичной мобилизацией радиогенного свинца и кристаллизацией галенита. В близповерхностном участке, кроме того, настуран-2 замещается ванадиевыми слюдками.

Используя возможность в методике локального датирования непосредственного сопоставления оптико-минералогических и изотопных характеристик для одних и тех же микрообъемов ми-

ный состав свинца, %			Возрастные значения, млн. лет		
²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
87.924	10.078	1.943	1722	1726	1730
88.083	9.970	1.894	1721	1715	1710
89.202	9.838	0.935	1740	1738	1740
88.210	10.100	1.643	1627	1682	1752
88.168	10.082	1.701	1610	1670	1742
77.215	11.916	10.606	1438	1570	1752
85.768	10.393	3.732	1250	1427	1694
82.099	10.728	7.006	888	1145	1674
70.493	12.759	16.347	615	895	1680
77.800	12.192	9.727	1741	1742	1742
87.953	9.930	2.035	1530	1570	1625
85.303	10.364	4.222	1560	1600	1670
89.205	9.537	1.225	1538	1578	1655
86.073	10.687	3.148	1831	1813	1790
72.362	11.947	15.399	1985	1893	1780
66.496	14.137	18.838	1950	1813	1660
74.655	12.743	12.228	2125	1895	1660
57.749	13.617	27.939	218	258	605
67.190	12.043	20.225	267	315	680
72.444	10.510	16.603	244	264	441
48.739	15.917	34.444	185	210	496
68.758	12.438	18.383	366	463	990
38.479	16.308	44.249	83	110	710
34.027	17.980	46.880	109	91	
66.654	11.966	20.836	341	381	635

нерала, был осуществлен целенаправленный отбор микропроб по каждой из генераций настурана для их датирования в рамках модели Везерилла. Пробы извлекались как из центральных наименее измененных частей первичных фаз, так и из краевых зон с различной степенью изменения - замещения вторичными низкоотражающими фазами, сульфидами или ванадиевыми слюдками (табл. 2).

На диаграмме с конкордией экспериментальные точки по двухфазному настурану-1 образуют изохрону с возрастом $t_0 = 1776 \pm 25$ млн. лет и временем метаморфизма $t_{M_2} = 160 \pm 20$ млн. лет (рис. 1). Уравнение изохроны, рассчитанное полиномиальным методом наименьших квадратов с учетом коррелирования ошибок по обеим осям, имеет вид:

$$Y = (0.01425 \pm 0.00138) + (0.06378 \pm 0.00049) X, \quad (1)$$

СКВО = 7.2.

Поскольку статистические веса точек были вычислены как совокупность инструментальных ошибок, то, согласно Ю.А. Шуколюкову и др. (1974), оценка степени соответствия набора экспериментальных точек изохронной модели произведена с помощью критерия χ^2 . Табличное значение $\chi^2_{0.05}(7) = 14.1$; рассчитанное СКВО существенно меньше этой величины, следовательно, полученную зависимость можно считать изохронной.

Расположение экспериментальных точек на изохроне I соответствует минералогическим характеристикам проб: первичная фаза дает точки вблизи либо непосредственно на пересечении с конкордией, с увеличением в пробе количества вторичной перекристаллизованной фазы точки смещаются по изохроне к нижнему пересечению.

В то же время для монофазного настурана-1 с другим типом изменения (корродированной поверхностью и замещаемого сульфидами) из второго участка рудопроявления получена самостоятельная изохрона II с тем же начальным возрастом $t_0 = 1760 \pm 170$ млн. лет и метаморфизмом $t_{M_1} = 1080 \pm 150$ млн. лет.

Уравнение изохроны

$$Y = (0.09255 \pm 0.00596) + (0.04749 \pm 0.00140) X, \quad (2)$$

СКВО = 1.5, $\chi^2(0.05) = 9.5$.

Точки под конкордией соответствуют настурану со следами растворения на поверхности, выше конкордии (в том числе две, не попадающие на изохрону II) принадлежат зернам настурана, замещаемым сульфидами. В последнем случае, возможно, проявлены коллекторные свойства сульфидов в отношении свинца, т. е. в пробы настурана осуществлен привнос свинца с пиритом и халькопиритом.

Экспериментальные точки, соответствующие настурану-2, как двухфазному, так и замещаемому вторичными ванадиевыми слюдками, лежат на прямой линии III, пересекающей конкордию в точках, близких к полученным t_{M_1} и t_{M_2} . При этом совокупность всех 7 проанализированных проб отвечает эрохронной зависимости с большим значением СКВО. Расчет линии регрессии для 5 точек (без двух точек - 17 и 19, несколько отклоняющихся от прямой III в нижней ее части) дает прямолинейную зависимость, приближающуюся к изохронной:

$$Y = (0.00457 \pm 0.00100) + (0.10740 \pm 0.00325) X, \quad (3)$$

СКВО = 9.8, $\chi^2 = 7.8$,

с временем образования настурана-2 780 ± 95 млн. лет и метаморфическим эпизодом 101^{+40}_{-30} млн. лет. С учетом погрешностей эти значения близки соответственно к t_{M_1} и t_{M_2} .

Таким образом, в результате целенаправленного отбора микропроб для датирования образования и преобразования каждой генерации настурана на диаграмме с конкордией получены три прямые, эмпирически образовавшие треугольник, характерный для трехэтапной модели, если рассматривать рудопроявление как единый объект:

$$\begin{aligned} t_0 &= 1770 \pm 25 \text{ млн. лет} - \text{возраст первичной минерализации;} \\ t_{M_1} &= 780 - 1080 \text{ млн. лет} - \text{первый этап метаморфизма;} \\ t_{M_2} &= 100 - 160 \text{ млн. лет} - \text{второй этап метаморфизма.} \end{aligned}$$

Во время $1770 + 25$ млн. лет назад образована первичная фаза настурана-1, метаморфизованная на первом участке рудопроявления 160 млн. лет назад (перекристаллизация с образованием низкоотражающей фазы) и на втором - около 1 млрд. лет. Примерно в это же время образована (регенерирована?) вторая генерация настурана, подвергаясь в свою очередь изменению (перекристаллизации с образованием низкоотражающей фазы и замещению ванадатами в близповерхностных условиях) в период метаморфизма 100 - 160 млн. лет назад. Внутри треугольника оказалась лишь одна проба, представляющая смесь измененных настуранов - 1 и 2 (т. 16).

В связи с отсутствием точек на диаграмме с конкордией в критических областях вблизи $t_{M_1 \text{ и } 2}$ на изохронах I и II необходимы дополнительные данные для более достоверного определения времени метаморфизма. В этих целях был изучен изотопный состав свинца в обнаруженных в ассоциации с окислами урана сложнопостроенных сульфоселенидах висмута и свинца. Селениды выделяются в виде многофазного минерального агрегата с размерами зерен до 1.5 - 2 см, а отдельных индивидов 0.0п - 0.3 мм. Оптическая, микронзондовая и рентгеноструктурная диагностика фаз выявила редко встречающиеся платинит $Pb_{0.95}Bi_{2.25}(Se_{2.99}S_{1.04})_4$ и парагуанахуатит $Bi_{2.38}Pb_{0.05}(Se_{2.78}S_{0.22})_3$, а также клаусталит $PbSe$. Изучением их взаимоотношений установлено, что две последние фазы, более поздние, возникли, вероятно, при перекристаллизации первичного платинита. Изотопные исследования локальных проб селенидов (массой 0.1-0.5 мг) показали, что если свинец исходной фазы - платинита - близок по изотопному составу к „обыкновенному“ рудному свинцу, в частности к свинцу пирита из кварц-сульфидных прожилков вне уранового рудопроявления, то свинец „вторичных“ парагуанахуатита и клаусталита существенно обогащен радиогенными добавками (до 52 % ^{206}Pb).

По данным микронзондового анализа, свинец во всех селенидных фазах распределен равномерно.

Полагая, что обогащение радиогенным компонентом произошло при перекристаллизации платинита и образовании по нему парагуанахуатита и клаусталита, а источником радиогенного свинца служили первичные урановые минералы, можно оценить

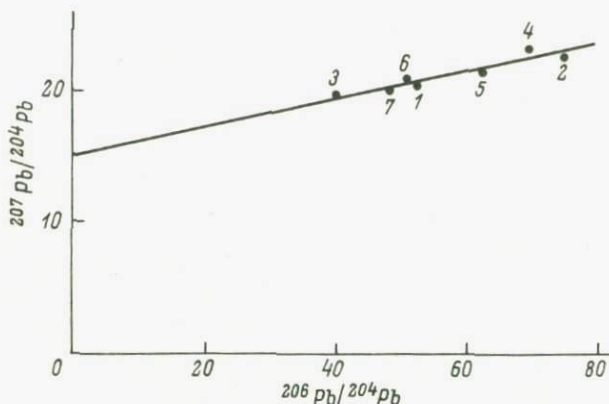


Рис. 2. Диаграмма $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для селенидов.

время экстракции из них свинца и рекристаллизации во вторичных селенидах. Для расчета использован изохронный вариант - в координатах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Время экстракции (t_3) определяется из выражения

$$b = \frac{1}{137.88} \cdot \frac{e^{\lambda_5 t_0} - e^{\lambda_5 t_3}}{e^{\lambda_8 t_0} - e^{\lambda_8 t_3}},$$

где b - tg угла наклона изохроны ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$); t_0 - возраст первичной урановой минерализации.

Экспериментальные точки изученных селенидов образуют прямолинейную зависимость (рис. 2), близкую к изохронной:

$$Y = (14.876 \pm 0.181) + (0.11247 \pm 0.00335) X, \quad (4)$$

СКВО = 12.9, $\chi^2 = 9.5$.

При возрасте первичной минерализации 1770 млн. лет время экстракции составляет 152 ± 100 млн. лет, т. е. совпадает со временем второго метаморфического эпизода.

Полученные, таким образом, по селенидам, как „вторичным“ геохронометрам, независимые изотопные данные подтверждают вывод о протекании на изученном докембрийском рудопроявлении в относительно недавнее геологическое время (мезозойское) интенсивного процесса метаморфизма.

Изложенный прием уран-свинцового датирования гетерогенных урановых минералов, заключающийся в анализе микропроб с целенаправленно выбранными свойствами, хотя и является достаточно трудоемким и предполагает привлечение комплекса минералогических методов, позволяет с большей достоверностью

использовать многостадийные модели датирования для урановых месторождений со сложной геохимической историей.

Л и т е р а т у р а

Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. М., 1973. 240 с.

Чернышев И.В. Временная связь урановых месторождений с континентальным вулканизмом. - В кн.: Геохронология и проблемы рудообразования. М., 1977, с. 5-18.

Чернышев И.В. Уран-свинцовая геохронология процессов формирования и преобразования гидротермальных урановых месторождений. - В кн.: Гидротермальные месторождения урана. М., 1978, с. 376-398.

Шуколюков Ю.А., Горохов И.М., Левченко О.А. Графические методы изотопной геологии. М., 1974. 208 с.

В.Г. Заславский и Е.Б. Андерсон

ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОНАЦИТА, ЦИРКОНА, ОРТИТА И ТОРИТА МЕТОДОМ ТЕРМОИОННОЙ ЭМИССИИ

В геохронологических работах большое значение приобретают методы, позволяющие получать надежные экспериментальные данные при использовании малых количеств веществ и реактивов. Одним из таких методов является метод, основанный на прямой термоионной эмиссии (ТИЭ) радиогенного свинца из минералов без их химического разложения (Kosztolanyi, 1965; Зыков, Ступникова, 1957).

Необходимо указать на ограниченность метода ТИЭ при исследовании радиоактивных минералов, в частности цирконов, связанную с невозможностью в настоящее время определения содержания урана и свинца в них методом изотопного разбавления и использованием вследствие этого только одного возрастного критерия - $^{207}\text{Pb}_{\text{рад}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{рад}}$

По мере накопления экспериментальных данных довольно часто обнаруживается хорошее соответствие результатов метода ТИЭ с U-Th-Pb и другими методами. В связи с этим представляется актуальным рассмотреть некоторые из таких случаев.

Методика эксперимента. Работа выполнялась на масс-спектрометре МИ-1309 с использованием вторичного электронного умножителя.

При анализе 0,5-1 мг вещества содержание свинца в пробе составляло $\approx 10^{-5} - 10^{-6}$ для монацита, торита, ортита и сфена и $\lesssim 10^{-7}$ г для циркона. Растертый порошок минерала наносился на ионизатор ионного источника с помощью бидистиллята. При

анализе порошка монацита добавлялся алюмосиликатный эмиттер. В ряде случаев возможен анализ монацитов и без применения эмиттера, так как монациты могут содержать SiO_2 до 6%, ZrO_2 до 7% и др.

Для монацитов проведено изучение характера распределения урана, тория и свинца с помощью рентгеновского микроанализатора „Камебакс“.

В работе исследовались акцессорные монациты из двух типов гранитов кировоград-житомирского комплекса Украинского кристаллического щита методами U-Th-Pb и ТИЭ. Среднеквадратичная ошибка измерения изотопного состава составляла для изотопа $^{204}\text{Pb} \approx 1-2\%$, для изотопов $^{206-208}\text{Pb} \approx 0,1\%$.

Воспроизводимость и точность масс-спектрометрического анализа проверялась с помощью изотопных стандартов свинца „Pb-галенит 70“, SRM-981, SRM-982.

Циркон, являющийся ортосиликатом циркония ZrSiO_4 , эмиттирует ионы при простом нагреве вещества, давая при определенной температуре ($>1200^\circ\text{C}$) чисто радиогенные изотопы свинца.

В работе анализированы цирконы, находящиеся в парагенезисе с акцессорными монацитами кировоградских гранитов, и из гранитов рапакиви Корсунь-Новомиргородского массива.

Циркон обр. 19, для которого с помощью микрозондового анализа установлено равномерное распределение Pb и U, свидетельствующее в первом приближении о ненарушенности U-Pb системы, анализировался как в виде порошка, так и нескольких зерен, нанесенных на заранее подготовленную вольфрамовую ленточку с впеченным вольфрамовым порошком. В обоих случаях наблюдаются длительные (более 1 ч) токи свинца, характерные для неизменной кристаллической фазы циркона без малейших признаков „обыкновенного“ свинца.

Циркон обр. 20 с признаками метамиктности и с резкими неоднородностями в распределении Pb и U показал наличие обыкновенного свинца, который в течение опыта удалось отжечь.

В своей работе мы не стали строить изохрону по промежуточным отношениям радиогенных и обычных свинцов и придавать самостоятельное значение промежуточным возрастам по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, а сосредоточили внимание на определении возраста последней неизменной, по нашему мнению, кристаллической фазы циркона.

Представило интерес распространение метода ТИЭ и на другие акцессорные минералы, такие как ториты и ортиты. При этом имеющийся в нашем распоряжении материал позволил проанализировать и сравнить возраст парагенетических групп минералов, таких как торит-ортит, торит-циркон-сфен, ортит-циркон. Результаты были использованы для датирования гранитоидов древнего ультраметасоматического днепропетровского комплекса. Работа, проведенная с торитами, ортитами и сфе-

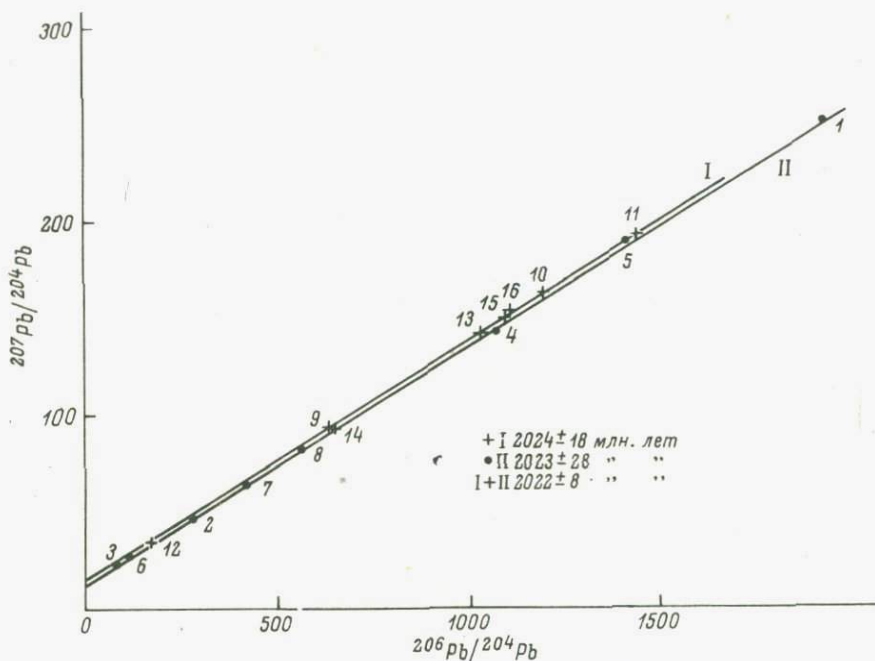


Рис. 1. Диаграмма $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для акцессорных монацитов кировоград-житомирского комплекса (нитриты свинца).

ном показала возможность их использования для прямого измерения изотопного состава свинца.

Акцессорный торит, относящийся к группе циркона и имеющий формулу ThSiO_4 с содержанием свинца до 1-2 %, оказался хорошим термоэмиттером, позволяющим получать измеряемые в течение нескольких часов токи свинца.

Акцессорные ортит $(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{O}, \text{OH}]$ и сфен $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$ также показали уверенную эмиссию свинца и анализировались подобно другим минералам.

Предпринята попытка получения свинец-свинцового возраста фанерозойских цирконов при увеличении количества анализируемого минерала до 1-2 мг. Полное отсутствие обыкновенного свинца при анализе кристаллической фазы этих минералов позволило получить возраст по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, имеющий геохронологический смысл.

Обсуждение результатов. По данным U-Th-Pb метода (табл. 1), для акцессорных монацитов установлена достаточно четко выраженная картина некоторого занижения возрастных значений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Возрастные значения по отношениям $^{206}\text{Pb}_{\text{рад}}/^{207}\text{Pb}_{\text{рад}}$ отличаются постоянством для всех проб

Т а б л и ц а 1

Изотопный состав Рb и возраст аксессуарных монацитов из гранитов кировоград-житомирского комплекса
(U-Th-Pb метод)

Номер пробы	Содержание в монаците, %			Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн. лет			
	U	Th	Pb	²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²³² Th
	Серые порфиroidные граниты							кировоградского типа			
1	0.61	7.43	0.86	0.011	21,293	2.808	75.888	1936	1997	2057	1910
2	0.56	6.75	0.86	0.078	21,812	3.838	74.472	2042	2008	1955	2007
3	0.63	6.97	1.05	0.246	23,385	6.208	70.161	2033	2042	2046	2007
4	0.61	7.58	0.86	0.020	21,548	2.855	75.577	1948	1968	1985	1870
5	0.55	6.02	0.68	0.017	24,160	3.220	72.603	1908	1955	2013	1770
6	0.62	6.63	0.80	0.222	24,936	5.954	68.888	1829	1882	1938	1636
7	0.085	5.50	0.50	0.013	5,458	0.847	93.682	2002	2016	2095	1871
8	0.13	5.54	0.64	0.012	6,772	0.969	92.247	2084	2039	1972	2093
	Красные трахитоидные граниты новоукраинского типа										
9	0.26	7.28	0.75	0.016	10,099	1.516	88.339	1860	1983	2123	1982
10	0.24	7.05	0.71	0.008	10,156	1.396	84.800	1910	1975	2044	1934
11	0.21	6.48	0.63	0.006	9,413	1.257	89.324	1815	1910	2018	1880
12	0.28	7.55	0.83	0.069	11,558	2.364	86.009	1995	2000	2009	1990
13	0.24	8.61	0.85	0.008	8,316	1.147	90,529	1876	1948	2026	1932
14				0.018	11,606	1.673	86,712		2001		
15	0.33	7.68	0.73	0.012	13,269	1.813	84,906	1888	1968	2052	1778
16	0.35	7.45	0.73	0.012	13,263	1.861	84,864	1794	1935	2105	1824

Т а б л и ц а 2

Изотопный состав Рb и возраст аксессуарных монацитов из гранитов кировоград-житомирского комплекса, по данным ТИЭ

Номера проб	Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн. лет		
	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
3	0,021	23,282	3,208	73,589	2373	2198	2040
4	0,025	20,941	2,958	76,076	1875	1948	2030
5	0,012	24,540	3,193	72,255	1955	1997	2038
6	0,074	24,642	4,138	71,146	1965	2030	2095
7	0,009	5,376	0,791	93,821	1994	2025	2054
8	0,011	4,605	0,725	94,659	1460	1709	2027
13	0,008	8,186	1,138	90,858	1856	1943	2034
17	0,006	2,865	0,445	96,683			2024
18	0,279	10,286	5,055	84,380			1980

Т а б л и ц а 3

Изотопный состав Рb и возраст цирконов из кировоградских гранитов (I) и Корсунь-Новомиргородского плутона (II), по данным ТИЭ

Граниты	Номера проб		Изотопный состав свинца, %				$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, млн. лет
			^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	
I	19	Зерна	< 0,01	86,21	10,69	3,10	2014 \pm 12
			Порошок	< 0,01	86,64	10,83	2,53
	20		< 0,01	84,95	10,57	4,48	2020 \pm 15
			< 0,01	79,61	8,64	11,75	1778 \pm 5
II	22		< 0,01	79,68	8,85	11,67	1775 \pm 5
			III	2011 б (Карелия)	< 0,01	78,04	13,98
							(А. Ф. Макеев) 2710 \pm 60
							(А. П. Чухонин)

и близостью к двум конкордантным датировкам. По-видимому, занижение указанных возрастных значений связано с частичной потерей радиогенных изотопов свинца в относительно недавнее геологическое время, вероятнее всего при гепергенном изменении пород.

Свинцово-свинцовый изохронный возраст 8 аксессуарных монацитов из гранитов кировоградского типа составил 2023 ± 28 млн. лет, уравнение изохроны $Y = (14.63 \pm 1.83) + (0.12468 \pm 0.00177) X$, ($r = 0.68$), а для 8 аксессуарных монацитов из гранитов новоукраинского типа - 2024 ± 18 млн. лет, уравнение изохроны $Y = (11.97 \pm 1.06) + (0.12468 \pm 0.00110) X$ (рис. 1). Получены сходящиеся цифры возраста для обоих гранитов, близкие к значениям возраста по отношению $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ для индивидуальных проб.

Все это подтверждает правомерность объединения их в едином Кировоград-Новоукраинском массиве как две фациальные разновидности. Свинец-свинцовая изохрона, рассчитанная полиномиальным методом наименьших квадратов с учетом корреляции ошибок по обеим осям, для 16 монацитов дала возраст 2022 ± 8 и уравнение изохроны $Y = (12.98 \pm 0.20) + (0.12448 \pm 0.00046) X$ при СКВО = 4.4 ($\chi^2 = 25$).

Сравнение приведенных в табл. 2 экспериментальных данных, полученных методом ТИЭ, с данными U-Th-Pb метода показывает хорошее совпадение возрастных значений по отношению $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ для большинства монацитов. Существенное отличие наблюдается лишь в двух пробах, содержащих повышенное количество обыкновенного свинца.

Измерения изотопного состава свинца аксессуарных монацитов, проведенных двумя методами, в целом дают близкие результаты. В то же время для проб монацитов, содержащих повышенное количество $\text{Pb}_{\text{обыкн}}$, при анализе методом ТИЭ отмечается отчетливое снижение содержаний ^{204}Pb по сравнению со свинцом, полученным в ходе химической обработки минерала. По-видимому, обыкновенный свинец, принадлежащий минеральным примесям (включениям и пленкам пирита), испаряется в процессе ТИЭ при более низких температурах, до получения стабильных измеряемых ионных токов.

Свинец-свинцовая изохрона (рис. 2), рассчитанная полиномиальным методом наименьших квадратов с учетом корреляции ошибок по обеим осям на ЭВМ СМ-1 масс-спектрометра МИ1201Б, дает возраст 2031 ± 10 млн. лет и уравнение изохроны $Y = (13.697 \pm 0.269) + (0.12508 \pm 0.0062) X$ при СКВО = 0.83. Измерения изотопного состава свинца порошковых проб монацитов методом ТИЭ подтверждают постоянство возрастных значений, рассчитанных по $^{207}\text{Pb}_{\text{рад}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{рад}}$ и приближающихся к геологическому возрасту. Таким образом, установлены возраст аксессуарных монацитов гранитов кировоград-житомирского комплекса и возможность использования порошковых проб аксессуарных минералов для датирования гранитов.

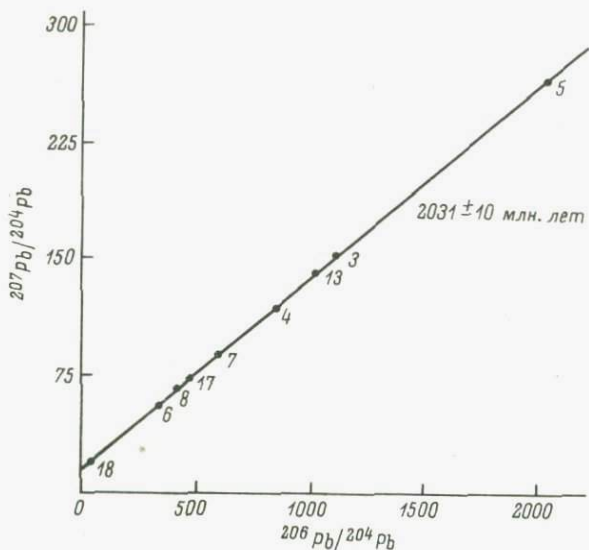


Рис. 2. Диаграмма $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для порошковых проб аксессуарных монацитов (ТИЭ).

Микрозондовый анализ проведен на рентгеновском микроанализаторе „Камебакс“ для изучения распределения U, Th и Pb в древних докембрийских аксессуарных монацитах. При малых содержаниях урана ($\approx 0.01 + 0.1\%$) и соответственно ^{206}Pb (5–10%) распределение всех трех элементов, как правило, равномерное. В случае нарушения равномерности (кристаллы зональные, с включениями и т. д.) обнаруживается корреляция на концентрационных кривых свинца и тория и отсутствие таковой между свинцом и ураном (пр. 6 и 7). С увеличением содержания урана в монацитах (до 1%) увеличивается содержание ^{206}Pb ($\sim 30\%$), При этом увеличивается неравномерность распределения и степень корреляции на кривых свинца и урана и соответственно ослабевает между свинцом и торием (пробы 5 и 6).

Такой характер распределения свинца, вероятно, связан с особенностями вхождения урана в монацит, занимающего в кристаллической структуре менее прочные кристаллохимические позиции. В монацитах с повышенным содержанием урана доля подвижного свинца (^{206}Pb) увеличивается. Именно в таких образцах возможно получение дискордантных значений возраста.

Для двух цирконов, находящихся в парагенезисе с аксессуарными монацитами кировоградских гранитов и проанализированных методом ТИЭ, устанавливается хорошее согласие возрастных данных, рассчитанных по отношению $^{207}\text{Pb}_{\text{PbD}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{PbD}}$ (табл. 3).

Нами определялся и возраст гранитов рапакиви Корсунь-Новомиргородского плутона. Параллельно с аргоновыми определениями по роговой обманке методом ТИЭ изучался возраст цирконов из гранитов рапакиви Корсунь-Шевченковского и Прудянского карьеров. Полученные по цирконам цифры возраста $1775 \pm 1778 \pm 5$ млн. лет находятся в хорошем согласии с результатами калий-аргонового метода по роговой обманке из тех же проб гранитов. Такое совпадение изотопно-возрастных данных, полученных независимыми методами на разных минералах, говорит о надежности определения возраста гранитов рапакиви Корсунь-Новомиргородского плутона.

В табл. 3 в качестве эталона приводятся данные по измерению изотопного состава свинца циркона 2011б (Карелия), исследованного ранее А.Ф. Макеевым методом дифференциального растворения и выщелачивания (Макеев, 1981), а также А.П. Чухонинным методом ТИЭ из порошка (Чухонин, 1982). Значение возраста по отношению $^{207}\text{Pb}_{\text{рад}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{рад}} \approx 2700$ млн. лет хорошо согласуется с данными, полученными указанными исследователями. Интересно сравнить значения возрастов гранитов кировоград-житомирского комплекса и гранитов рапакиви Корсунь-Новомиргородского массива с данными других исследователей (табл. 4). По сравнению с ранее полученными данными Л.В. Комлева (1960) устанавливается более высокий возраст гранитов кировоград-житомирского комплекса. Лучшее согласие имеется со значением возраста 2060 ± 20 млн. лет, полученного методом "температурной" изохроны или, как он сейчас называется, термозохронным методом исследования порошковых проб акцессорных минералов (Сумин, 1979). Для гранитов рапакиви Корсунь-Новомиргородского плутона Л.В. Суминим получен близкий, чуть заниженный по сравнению с нашим и с большей ошибкой результат (1700 ± 70 млн. лет).

И.Л. Личак (Каталог..., 1978) путем прямого измерения изотопного состава свинца в цирконе получил значение 1800 млн. лет (ошибка не приводится), что близко к полученному нами результату.

В табл. 5 приведены результаты датирования пяти цирконов из зерна Кольской сверхглубокой скважины СГ-3. Полученные возрасты 2620–2800 млн. лет (циркон из глубины 7–10 км) по отношению $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ хорошо согласуются с геологическими представлениями. Это самые древние цифры возраста, полученные для этого объекта.

На этом примере видно преимущество исследования акцессорных минералов методом ТИЭ для предварительного датирования древних образований при дефиците геохронологического материала (материалы Г.Г. Дук и Т.В. Кольцовой, ИГГД АН СССР).

В табл. 6 приведены результаты изучения изотопного состава свинца акцессорных минералов из гранитоидов ультрамета-

Т а б л и ц а 4

Сравнение возрастов гранитов (в млн. лет) по данным ТИЭ и других методов

Граниты	ТИЭ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (цирконы)	ТИЭ изо- хронный $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (монациты)	Термоизохронный метод $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (различные мине- ралы)	U-Pb метод изохронный $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (монациты)	Свинцово-изотоп- ный метод (монациты)	K-Ar метод
Кировоградские	2030 \pm 6			2023 \pm 28 1890 \pm 85 (Н. П. Шербак)	1970 \pm 60 (Л. В. Комлев)	1960 \pm 50 (Л. В. Комлев)
Новоукраинские	2020 \pm 15	2031 \pm 10	2060 \pm 20 (Л. В. Сумин)	2024 \pm 18 1860 \pm 120 (Н. П. Шербак) 2070 \pm 100 (Э. В. Собо- вич по породе)	1900 \pm 30 (Л. В. Комлев)	1930 \pm 50 (Л. В. Комлев)
Рапакви Кор- сунь-Новомир- городского плу- тона	1778 \pm 5 1800 \pm (И. Л. Личак)		1700 \pm 70 (Л. В. Сумин)		1700 (А. П. Вино- градов)	1776 \pm 30

Т а б л и ц а 5

Изотопный состав РЬ и возраст цирконов из Кольской сверхглубокой скважины СГ-3, по данным ТИЭ

Номер проб	Изотопный состав РЬ, %				Возраст $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, млн. лет
	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	
23	< 0.01	78.80	14.64	6.56	2704+27
	< 0.01	78.92	14.84	6.24	2725+22
24	< 0.01	77.05	15.02	7.93	2785+21
					2800+12
	Измерялось отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$				
25	< 0.01	77.24	13.79	8.97	2640+20
26					2620+20
	Измерялось отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$				
27	То же				2650+20

морфического днепровского комплекса методом ТИЭ и расчет возрастных значений по отношению $^{207}\text{Pb}_{\text{рад}}/^{206}\text{Pb}_{\text{рад}}$.

Для проб, для которых получен нитрат свинца, наблюдается хорошее совпадение возраста по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ с порошковыми пробами, исследованными методом ТИЭ.

Датирование различных парагенетических минералов торит-эртит, торит-циркон-сфен, ортит-циркон дали совпадающие результаты в интервале 2600-2900 млн. лет. Полученные возрастные данные методом ТИЭ, таким образом, устанавливают древний верхнеархейский возраст гранитов ультраметаморфического днепровского комплекса.

В табл. 6 приводятся данные, взятые из Каталога изотопных дат пород Украинского кристаллического щита (Шербак, 1978). Они практически полностью совпадают с данными, полученными нами методом ТИЭ.

В табл. 7 приведены данные по измерению методом ТИЭ возраста цирконов из девонского вулканогенного комплекса в Северном Казахстане (гранит-порфиры Кидейского и Богдановского массивов). Полное отсутствие обыкновенного свинца при анализе кристаллической фазы цирконов позволило получить значения 390+16 и 396+12 млн. лет. Для циркона обр. 39 приведено также исследование по U-Pb методу кристаллической фазы циркона, обработанного HF. Получены конкордантные значения возраста ≈ 410 млн. лет. Данные эти единичны: Поэтому трудно говорить о распространении метода ТИЭ на фанерозой по совпадению с U-Pb возрастом и геологическими представлениями.

Предпринята попытка получения свинец-свинцового возраста цирконов (пробы 41 и 42) из двух массивов лейкократовых гранитов в ГДР. По геологическим данным они отвечают верхне-

Т а б л и ц а 6

Изотопный состав Pb и возраст аксессуарных цирконов, торитов, ортитов и сфена из гранитоидов днепровского комплекса, по данным ТИЭ

Номер пробы	Минерал	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	Возраст $^{207}Pb/^{206}Pb$, млн. лет	Возраст, по Н. П. Шербаку (1978), млн. лет
28	Торит	0,350	23,055	8,346	68,219	2560	2560
29	Ортит	0,100	13,02	3,40	83,48	2560	
	(нитрат)						
	Ортит	0,100	9,10	2,90	87,90	2640	
	(порошок)						
30	Торит	0,386	19,425	8,344	71,845	2658	2650
31	Циркон	0,36	50,43	13,67	35,54	2668	2690
		0,34	52,08	14,16	33,42	2750	2130
32	Сфен	0,680	31,509	14,027	53,784	2583	3190
33	Ортит	0,010	4,359	1,012	94,619	2825	2900
		Измерялось отношение $^{207}Pb/^{206}Pb$				2928±23	
34	Циркон светлый	<0,01	79,38	16,19	4,43	2838±27	2830
35	Циркон темный	<0,01	79,18	15,95	4,87	2834±14	
36	Торит (нитрат)	0,114	42,708	9,431	47,747	2722	
37	То же	0,084	28,166	6,432	65,478	2750	
	Торит (порошок)	0,048	28,166	5,916	65,870	2733	
38	Ортит (нитрат)	0,061	8,78	2,23	88,93	2610	2600
	Ортит (порошок)	0,01	10,22	2,06	87,71	2750	

карбонатовому-нижнепермскому времени. Полученные значения 290 ± 20 млн. лет согласуются с этими геологическими данными.

И, наконец, остановимся на более сложной ситуации, когда данные ТИЭ не дают однозначного ответа на вопрос о возрасте пород, но тем не менее являются полезными в отношении установления хотя бы верхней возрастной границы. Речь идет о сложном, многофазном Лаузицком гранитоидном массиве в ГДР. Полученные методом ТИЭ для Западно-Лаузицких гранитоидов значения варьируют в пределах 700–1220 млн. лет, что связано с метаморфизмом пород, время которого, определенное K-Ar методом по новообразованным мусковитам, составляет 530 млн. лет (А.Г. Рублев, ВСЕГЕИ).

Однако получение максимальной цифры 1220 млн. лет свидетельствует, что действительный возраст по крайней мере не моложе. В то же время существовали геологические представления о палеозойском возрасте гранодиоритов этого массива.

Т а б л и ц а 7

Изотопный состав Рb и возраст цирконов некоторых гранитоидных массивов Казахстана и ГДР, по данным ТИЭ

Номер проб	Изотопный состав Рb, %				Возраст $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, млн. лет
	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	
39	<0.01	74.51	4.07	21.42	396 \pm 12
40	<0.01	82.90	4.52	12.58	390 \pm 16
41	<0.01	84.24	4.39	11.37	290 \pm 19
42	<0.01	89.52	4.66	5.27	285 \pm 20
43	<0.01	84.45	6.48	9.07	1120 \pm 20
44	<0.01	87.88	6.06	6.06	900 \pm 30
45	<0.01	87.93	5.49	6.58	700 \pm 25
46	<0.01	90.63	7.36	2.01	1220 \pm 20
47	<0.01	88.27	5.77	5.95	790 \pm 20

В ы в о д ы

1. Свинец-свинцовым изохронным методом, используя нитраты свинца и порошковые пробы монацитов, установлен возраст гранитов кировоград-житомирского комплекса 2022 \pm 8 (нитраты) и 2031 \pm 10 (порошок) млн. лет.

2. Методом ТИЭ, используя порошковые пробы и отдельные зерна цирконов, подтвержден возраст гранитов кировоград-житомирского комплекса 2020 \pm 15 млн. лет и установлен возраст гранитов Корсунь-Новомиргородского плутона 1775-1778 \pm 5 млн. лет.

3. Для цирконов, торитов, ортитов и сфена гранитоидов ультраметаморфического днепровского комплекса методом ТИЭ получен возраст \approx 2600-2900 млн. лет. Такой набор различных парагенетических минералов дал близкосовпадающие результаты.

4. Показано преимущество измерения изотопного состава свинца аксессуарных минералов методом ТИЭ для предварительного датирования геологических объектов при дефиците геохронологического материала на примере изучения пяти цирконов из Кольской сверхглубокой скважины СГ-3. Получены древние цифры возраста 2620-2800 млн. лет.

5. Метод ТИЭ можно рассматривать как частный случай U-Th-Pb метода изучения аксессуарных радиоактивных минералов, дающий предварительные экспрессные возрастные значения.

Л и т е р а т у р а

Зыков С.И., Ступникова Н.И. Изотопный анализ свинца без предварительной химической подготовки минерала. - Геохимия, 1957, № 5, с. 614-616.

Чухонин А.П. Изотопно-геохимическое исследование цирконов методом термояонной эмиссии для целей геохронологии. - Автореф. дис. Л., 1982. 19 с.

Комлев Л.В., Данилевич С.И., Иванова К.С., Кучина Г.Н., Савоненков В.Г., Филиппов М.С. Абсолютный возраст кировоградских и трахитоидных гранитов украинского докембрия по данным свинцово-изотопного и аргонового методов. - В кн.: Труды VII сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., 1960, с.91-111.

Макеев А.Ф. Радиационно-химические превращения цирконов и их применение в геохронологии. Л., 1981. 64 с.

Малышев В.И., Сумин Л.В., Колесников Е.М., Березина Л.А., Тесленко Э.В. К вопросу о методике геохронологического картирования докембрийских пород. - В кн.: Изотопная геохронология докембрия/ Тез. докл. 21 сес. Уфа, 1979, с.122-124.

Каталог изотопных дат пород Украинского щита. Киев, 1978.

Kostolanyi C. Nouvelle methode d'analyse isotopique des zircons a l'etat naturee. - Comp.Rend. Acad. Sci., 1965, vol. 260, N 22, p. 5849-5851.

А.П. Чухонин

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНОВ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ НЕИСКАЖЕННОЙ ИЗОТОПНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Широкое применение акцессорного циркона в качестве основного минерала - геохронометра уран-свинцового изотопного метода стимулирует постоянное совершенствование аналитических методик. Разрабатываются геохимические модели, в рамках которых становится возможной обработка и интерпретация результатов изотопного исследования цирконов со все более сложной геологической историей. Однако любая модель реализуется лишь при выполнении тех или иных допущений, принятых при ее разработке в качестве начальных условий. При использовании циркона в качестве минерала-геохронометра одними из основных начальных условий являются изотопно-геохимическая гомогенность¹ анализируемой пробы циркона и замкнутость его геохронометрической системы. Многочисленные исследования показывают, что вероятность выполнения этих условий невелика. Замкнутость U-Pb геохронометрической системы цирконов может нарушаться из-за потери или привноса основных эле-

¹ Под изотопно-геохимической гомогенностью понимается идентичность состояния геохронометрических систем (здесь совокупность материнских и дочерних изотопов: ^{238}U , ^{235}U , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb) всех зерен циркона данной пробы.

ментов радиоактивного ряда при региональном и контактовом метаморфизме, выщелачивании грунтовыми водами, других процессах.

При изучении цирконов метаморфических пород часто устанавливается коррозия зерен, залечивание сколов и трещин, обрастание реликтовых зерен цирконом новой генерации и др. Эти факторы свидетельствуют о возможном нарушении указанных начальных условий и должны учитываться: для правильного датирования геологических событий необходимыми полное разделение реликтовых и новообразованных зерен, отбраковка осколков и зерен неясной принадлежности. До последнего времени из-за технических трудностей (необходимость использования для изотопно-геохронометрических исследований навесок циркона в 0,2–0,5 г, т.е. 25 – 60 тыс. зерен размером 0,1 x 0,1 x 0,2 мм) такого разделения, как правило, не производили.

Существенно меньшая потребность минерала при проведении изотопных исследований методом термоионной эмиссии (Чухонин, 1977, 1978) – 30–40 зерен циркона тех же размеров – позволяет сочетать детальное минералого-геохимическое изучение зерен циркона с датированием выделенных разновидностей по изотопным соотношениям радиогенного свинца (Чухонин, Герм, 1983). Различные варианты оптико-микроскопических исследований используются при этом для описания кристаллографических форм цирконов, их внутреннего строения, для выявления минеральных включений и оценки степени метамиктности (последнее наиболее удобно производить по полированным срезам зерен).

О замкнутости геохронометрической системы циркона в определенной степени можно судить на основании сравнения пространственного распределения в нем радиоактивного (уран) и радиогенного (свинец) элементов. Методы осколкордиографии, основанные на выявлении следов (треков) осколков индуцированного деления элементов (Берзина и др., 1967; Флёров, Берзина, 1972), позволяют изучать распределение их в пределах единичных зерен циркона. На практике наиболее часто ограничиваются изучением распределения урана по трекам индуцированного деления ^{235}U .

Рентгеноспектральный микрозондовый анализ позволяет получать геохимическую информацию о локальных участках минералов, существенно дополняющую усредненные геохимические характеристики, полученные при интегральном анализе многочисленных индивидов кристаллов. (При таком интегральном подходе предполагается, что каждое зерно минерала является монокристаллом, подобным всем остальным, – гомогенная проба). Результаты изучения микрогеохимической гетерогенности аксессуарных цирконов убеждают в необходимости строгого дифференцирования зерен и даже отдельных зон цирконов при изотопно-геохронометрических исследованиях (Краснобаев и др., 1975). Однако реально достижимая чувствительность и точность микрозондовых анализаторов ограничивает круг изучаемых цирконов образцами с концентрацией урана и свинца не менее 0,05–0,08%. Основные преимущества микроанализатора – экспрессность и локальность – наиболее полно реализуются при выявлении и диагностировании микровключений, несущих повышенные концентрации урана и свинца.

В настоящей работе на конкретных примерах демонстрируется сочетание локальных методов исследования цирконов для выявления изотопно-геохронометрической информации, содержащейся в тех или иных разновидностях зерен или их зонах. Изотопный анализ свинца из микроколичеств циркона (менее 0,2 мг) выполнялся на масс-спектрометре МИ-1309 методом термоионной эмиссии (ТИЭ) без химического разложения минерала и выделения из него свинца. Значения возраста вычислялись по изотопному отношению радиогенного свинца ^{207}Pb рад / ^{206}Pb рад, измеренному в высокотемпературной стадии опыта. Обоснованность такого подхода показана в ряде предыдущих работ автора (Чухонин, 1979, 1981).

Цирконы из гранитов рапакиви Салминского массива. В качестве примера изучения цирконов из магматических пород рассматриваются результаты, полученные при выполнении работы (Шергина и др., 1982), в которой приводятся подробное описание всего исследования, результаты и их обсуждение.

Циркон пробы 1532-1, отобранной из 1 фазы гранитов вблизи ГЭС Сууриеки на левом берегу р. Гулемайоки, был разделен на отдельные фракции в зависимости от крупности зерна и электромагнитных свойств (табл. 1). Содержание акцессорного урана в этих фракциях определялось из навесок ≈ 100 мг методом изотопного разбавления, степень метамиктности (СМ) – по методике Ю.М. Полежаева (1974). Трековая радиография отдельных зерен представлена на рис. 1. Полученные результаты свидетельствуют, что выделенные фракции значительно различаются по содержанию урана, в прямой зависимости от которого находится степень метамиктности и трешинчатость зерен циркона (СМ меняется от 42 до 85%).

Следовательно, цирконы выделенных фракций имеют резко различную предрасположенность к потере радиогенного свинца при воздействии возможного наложенного процесса. Поскольку все цирконы выделены из одной достаточно локальной пробы, то продолжительность и степень воздействия этого процесса были бы одинаковы для цирконов всех фракций, и потери радиогенного свинца должны быть пропорциональны нарушенности их структуры (СМ). Измеренные изотопные отношения ^{207}Pb рад / ^{206}Pb рад цирконов всех фракций будут равны между собой и соответствовать времени кристаллизации лишь в том случае, если этот процесс современный. Во всех остальных случаях (особенно при воздействии процесса в середине интервала между моментом кристаллизации и моментом исследования) эти отношения будут искажены и для выделенных по такому принципу фракций должны резко различаться между собой (рис. 2). В нашем случае для всех фракций циркона пробы 1532-1 изотопные отношения в пределах аналитических погрешностей совпадают, что наряду с K-Ar и Rb-Sr результатами является веским доказательством надежности вычисленного по ним значения возраста (1530-1560 млн. лет).

Циркон пробы 1533, отобранной примерно в 5 км от места отбора предыдущей пробы, был разделен на фракции по тем же призна-

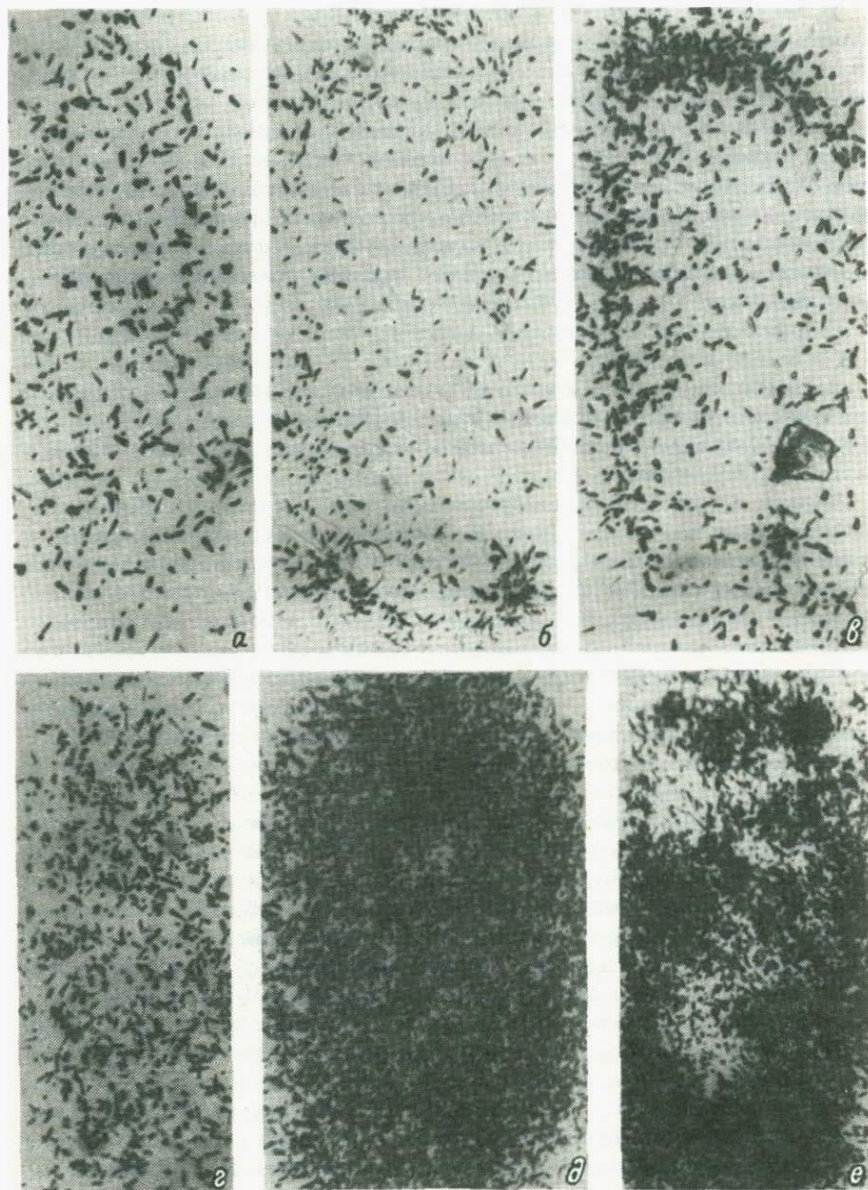


Рис. 1. Распределение урана в зернах цирконов по результатам осколкордиографии. Увел. 700.

а - пр.1532-1 (А); б, в - пр.С 342-12; г, д, е - пр.2002.

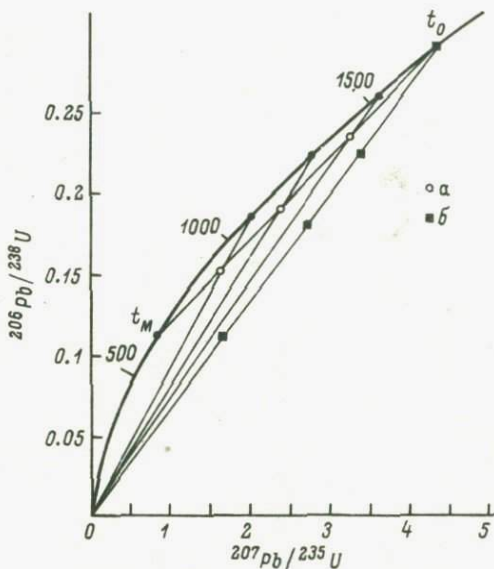


Рис. 2. Распределение экспериментальных точек на диаграмме Аренса-Везерилла и возраст по $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в случае промежуточного (а) и современного (б) наложенных процессов.

кам, и для анализа была взята самая трещиноватая фракция (1533-Б), наиболее предрасположенная к потере радиогенного свинца. Под воздействием промежуточного наложенного процесса такой циркон должен был бы потерять наибольшее количество радиогенного свинца и изотопные отношения у него были бы искажены. Однако совпадение изотопного отношения $^{207}\text{Pb}_{\text{PcA}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{PcA}}$ и соответствующего ему значения возраста с результатами предыдущей пробы свидетельствует об отсутствии такого искажения.

Цирконы проб С 341-Б и С 342-12 выделены из зерна скважин в гранитах II фазы (среднезернистый калишпатизированный биотитовый гранит). Морфологические характеристики зерен циркона примерно те же, что и у предыдущих проб. По изотопному отношению $^{207}\text{Pb}_{\text{PcA}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{PcA}}$ получены значения возраста 1530-1550 млн. лет. Циркон 1536 (А) выделен из пробы среднезернистого биотитового гранита рапакиви (II фаза), отобранной из карьера вблизи дер. Сюскурайви. Для анализа взяты наиболее трещиноватые зерна. Полученный результат близок к предыдущим (1530 млн. лет). Для всех рассмотренных проб можно отметить сравнительно равномерное распределение урана по объему зерен циркона при невысокой его концентрации (рис. 1, а, б, в). Обособлений свинца при микрозондовых исследованиях не выявлено.

Циркон пробы 2002 выделен из мелко-среднезернистого слабопорфировидного биотитового гранита рапакиви (III фаза). Результаты трековой радиографии отдельных зерен этой пробы указывают на

Т а б л и ц а 1

Минералогическое описание и возраст цирконов по результатам изотопного анализа свинца методом ТИЭ

Фаза интрузии	Проба	Краткая характеристика	Содержание урана, мкг/г (СМ,%)	Изотопное отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Возраст, млн. лет
I	1532-1(А)	Магнитная фракция - 0.1 + 0.63; бледно-розовые, прозрачные, иногда слаботрещиноватые кристаллы цирконового типа; $K_{\text{уд}} = 1.5-2.0$, отдельные зерна до 7.0	470(48%)	0.0967 ± 0.0015	1560 ± 30
	1532-1(Г)	Магнитная фракция +0.14; характеристики те же, что и пр.1532-1(А), но основная масса кристаллов трещиноватая; $K_{\text{уд}} = 2.0-3.5$	980 (85%)	0.0949 ± 0.0030 0.0955 ± 0.0023	1530 ± 60 1540 ± 50
	1532-1(Д)	Немагнитная фракция - 0.1 + 0.063; розовые прозрачные кристаллы, слаботрещиноватые; $K_{\text{уд}} = 3.0-4.0$ (отдельные зерна до 7.0); во всех фракциях встречаются зерна с единичными непрозрачными включениями	308	0.0963 ± 0.0040	1555 ± 80
	1533-Б	Магнитная фракция - 0.1 + 0.063; призматические трещиноватые кристаллы розового цвета с коричневым оттенком, в некоторых зернах по трещинам вторичные продукты красного цвета; $K_{\text{уд}} = 2.5-3.5$		0.0953 ± 0.0018	1535 ± 40

II	С 341-5	Размер зерен: -0.2; кристаллы цирконового типа, цвет розовый с коричневым оттенком; встречаются красноватые зерна, пятнистоокрашенные; $K_{\text{уд}} = 1.0-3.0$	(52%)	0.0960 ± 0.0014 0.0954 ± 0.0005	1550 ± 25 1540 ± 15
	С 342-12(А)	Размер зерен: -0.45+0.14; призматические кристаллы цирконового типа, слаботрещиноватые, прозрачные; цвет розовато-коричневый; наблюдаются единичные непрозрачные включения; $K_{\text{уд}} = 1.5 + 2.5$	(60%)	0.0948 ± 0.0015	1530 ± 30
	С 342-12(Б) 1536(А)	То же, размер зерен -0.14 + 0.1 Размер зерен: -0.25+0.14; призматические кристаллы цирконового типа, трещиноватые, с единичными непрозрачными включениями; цвет от розовато-коричневого до бурого; $K_{\text{уд}} = 2.0$		0.0955 ± 0.0010 0.0948 ± 0.0009	1540 ± 20 1530 ± 30
III	2002	Размер зерен: -0.3 +0.05; призматические кристаллы серовато-коричневого цвета различной интенсивности, зерна частично или полностью изотропизированы либо имеют низкое двупреломление (серые тона), поверхность граней неровная, блеск жирный; $K_{\text{уд}} = 2.0 - 2.5$	(100%)	0.974 ± 0.0015 0.0967 ± 0.0014	1575 ± 30 1560 ± 30

Примечание. Используются следующие значения констант распада: $\lambda_{^{238}\text{U}} = 1.5513 \cdot 10^{-10} \text{год}^{-1}$; $\lambda_{^{235}\text{U}} = 9.8485 \cdot 10^{-10} \text{год}^{-1}$; $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U} = 137.88$. Погрешности измерения изотопного отношения $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ - среднеквадратичные среднего арифметического из серии измерений для $p = 0.95$.

значительные различия в распределении и концентрации урана, которая в несколько раз превосходит среднюю концентрацию в цирконах предыдущих проб (рис. 1, г, д, е). Зерна циркона имеют серовато-коричневый цвет, частично или полностью изотропные, либо имеют низкое двупреломление в серых тонах. Поверхность граней неровная, блеск жирный. Перечисленные признаки свидетельствуют о нарушении кристаллической структуры циркона, о большой предрасположенности ее к потере радиогенного свинца. Однако и для этой пробы по изотопному отношению $^{207}\text{Pb}_{\text{рад}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{рад}}$ получено значение возраста, совпадающее с предыдущими.

Рассмотрение всех полученных результатов позволяет заключить, что $U\text{-Pb}$ система цирконов была нарушена, вероятно, лишь в ходе современного процесса, приведшего к потере некоторого количества радиогенного свинца. При этом изотопное соотношение $^{207}\text{Pb}_{\text{рад}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{рад}}$ не изменилось. В качестве критериев при оценке достоверности получаемых значений возраста можно выдвинуть как совпадение результатов, полученных по различным изотопно-геохронометрическим системам, так и совпадение возраста цирконов по $^{207}\text{Pb}_{\text{рад}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{рад}}$ для разных проб, имеющих различную концентрацию урана, а соответственно и неодинаковую предрасположенность к потерям радиогенного свинца.

При минералогическом изучении цирконов пробы 1532-1 было обнаружено, что часть зерен имеет зональное строение: ядро округлой или овальной формы и окаймляющая его оболочка, обычно хорошо ограниченная, прозрачная, с блестящей поверхностью. Подобное явление было обнаружено и при изучении цирконов из гранитов рапакви Финляндии (Vaasjoki, 1977), где для одной разновидности зерен циркона с ядрами было получено значение возраста 2750 млн. лет (при возрасте массива 1570-1590 млн. лет). Для проверки возможно-го завышения возраста за счет радиогенного свинца из древних, не полностью переработанных в магме цирконов исходных пород, были специально отобраны и проанализированы округлые зерна с $K_{\text{уд}} \approx 1-1,5$, имеющие описанное выше зональное строение. Полученные результаты совпали с результатами остальных опытов, что свидетельствует о полной потере (в пределах погрешностей опыта) радиогенного свинца реликтами циркона исходных пород при нахождении их в магматическом расплаве.

Однако возможность удревнения значений возраста в подобных ситуациях - вполне вероятный факт, что необходимо учитывать при отборе минерала для геохронологических исследований.

Цирконы из гранито-гнейсовых куполов Северного Приладожья. В результате минералогического изучения цирконов из гранито-гнейсовых куполов Северного Приладожья (Тугаринов и др., 1978) были установлены три генерации этого минерала. Наиболее ранняя генерация, предположительно являющаяся реликтом цирконов исходных пород, характеризуется пониженным двупреломлением, округлением ребер и вершинок. Цвет бурый, коричневато-бурый, полупрозрачный; коэффициент удлинения 1,5-1,8. Зерна второй генерации, образование

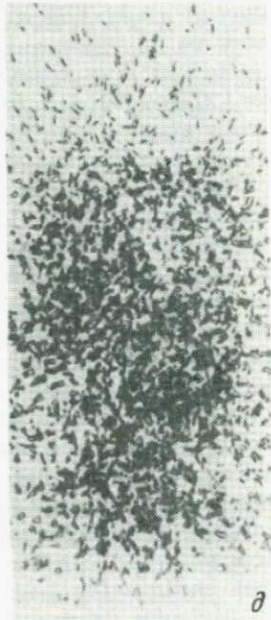
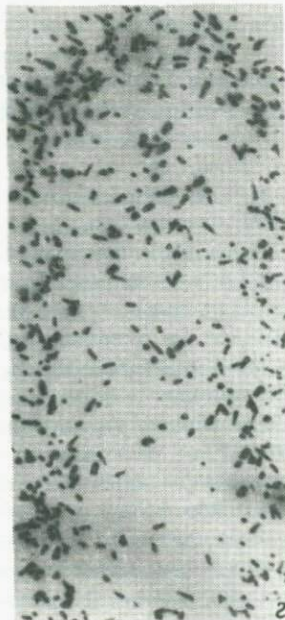
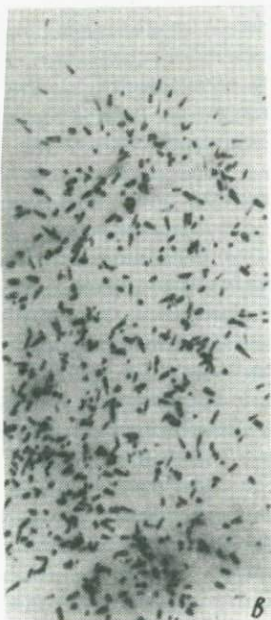
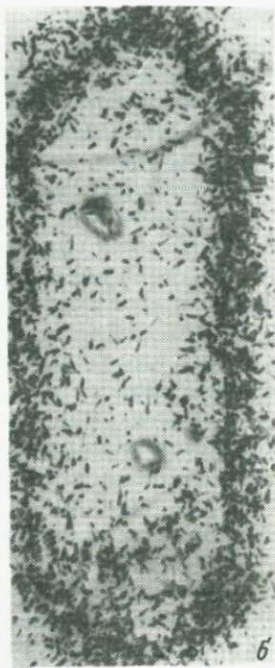
которых связано с доладожским метаморфизмом, имеют преимущественно идиоморфные призматические очертания гиаинтового и цирконового габитуса с удлинением ≈ 2.4 . Цвет розовый и коричнево-розовый; часто наблюдается зональность. Третья генерация циркона образует тонкие (сотые доли миллиметра) бесцветные каемки обрастания и наросты на более ранних зернах циркона. Очень редко циркон третьей генерации встречается в виде хорошо образованных мелких зерен. А.И. Тугариновым и др. (1978) возраст куполов определен в 2700 ± 50 млн. лет, в то время как по валовым пробам этих цирконов получаются искаженные значения (2270–2400 млн. лет), являющиеся следствием воздействия на $U-Pb$ систему цирконов более поздних наложенных процессов.

Для выполнения изотопного анализа свинца методом ТИЭ из проб 700 и 702, руководствуясь приведенными выше признаками, было отобрано под бинокуляром по 40–60 зерен цирконов первой и второй генераций. Зерна первой генерации старались отбирать без каемки обрастания, равномерно коричневого цвета, одинаково скругленного облика. При отборе зерен второй генерации по возможности отбраковывались зональные и замутненные зерна, а также зерна с включениями и каемками обрастания.

Значения возраста, полученные для I и II генераций (табл. 2), можно объяснить полным отсутствием „памяти“ у цирконов I генерации об их дометаморфической (2700) истории. Вероятно, в ходе метаморфизма 2700 млн. лет назад радиогенный свинец был полностью вынесен из этих цирконов, а сами они подверглись регенерации: часть из них растворялась, в то время как другая часть служила „затравкой“ при кристаллизации II генерации. Различающиеся значения (2220–2460 млн. лет), полученные для разных групп цирконов, скорее всего отражают искажение их изотопной системы промежуточным наложенным процессом.

Продолжение исследований причины этих искажений позволило Е.В. Бибиковой и др. (1979) сделать вывод, что они вызваны как эпизодической потерей части радиогенного свинца цирконами 1850 млн. лет назад, так и (в значительно большей мере) привнесением урана в то же время. При этом происходило насыщение ураном приповерхностных зон цирконов (в основном по микротрещинам), образование наростов и оболочек новообразованного циркона в 4–8 раз обогащенного ураном по сравнению с более ранней генерацией (рис. 3). С течением времени эти новообразованные фазы значительно интенсивнее переходили в метамиктное состояние и становились наиболее уязвимыми для воздействия наложенных процессов, которые и приводили к резкому искажению изотопных отношений в этой фазе. Центральное же ядро, содержащее почти на порядок меньше урана, в значительной своей части сохраняло кристаллическую структуру, которой свойственно меньшее искажение изотопных отношений.

Благодаря заметному различию физико-химических свойств метамиктной и кристаллической фаз циркона возможно производить разделение их. Сравнительная легкость растворения метамиктной фазы фтористоводородной кислотой позволяет производить селективное



(дифференциальное) растворение циркона и оставлять для анализа лишь кристаллическую фазу (Макеев и др., 1978; Krogh, Davis, 1974). Подобное же разделение, основанное на меньшей плотности метамиктной фазы в сравнении с кристаллической, производится посредством центрифугирования тонкоистертого порошка циркона в тяжелых жидкостях (Макеев, 1981). В цитированных работах обосновывается и экспериментально доказывается правомерность такого подхода, а результаты применения его к нашим цирконам представлены в табл. 2. При этом обращает на себя внимание тот факт, что для кристаллических (большой плотности) фаз значения возраста приближаются к 2700 млн. лет, хотя и не получено полного совпадения. Это вполне объяснимо присутствием в анализируемых „кристаллических“ фазах некоторого количества „метамиктной“, поскольку критерий плотности (4.2 г/см^3), по которому проводилось разделение, выбран достаточно условно. Исходя из величины плотности в $4.7\text{--}4.8 \text{ г/см}^3$, приводимой для однородных кристаллических цирконов, не содержащих примесей и минеральных и газовой-жидких включений, можно было бы попытаться разделить фазы по более высокому критерию (например, 4.5 г/см^3), но отсутствие тяжелой жидкости соответствующей плотности не позволило это сделать.

Попытка проследить влияние контактовых явлений на U-Pb систему различных генераций цирконов была предпринята по пробе С 382-3, отобранной из керна скважины в Уксинском куполе биотитовых гнейсо-гранитов в зоне контакта их с гранитами рапакиви Салминского массива.

Результаты морфометрического анализа 120 зерен циркона пробы С 382-3 (рис. 4) показывают, хотя и не вполне отчетливо, наличие в пробе цирконов по крайней мере двух генераций: со средним $K_{уд} = 2.0 - 2.5$ и $K_{уд} \geq 4.0$. По аналогии с предыдущими пробами были отобраны зерна с округленными очертаниями (I), хорошо ограненные призматические зерна (II) с $K_{уд} = 2.0 - 2.5$ и длиннопризматические прозрачные хорошо ограненные зерна (III) с $K_{уд} \geq 4$. Изотопный анализ свинца методом ТИЭ позволил вычислить значения возраста, которые для первых трех опытов (вал, I и II) совпали с ранее определенными значениями (проба 702), а для пробы С 382-3 (III) получено значение 1490 млн. лет, близкое к возрасту Салминского массива гранитов рапакиви.

Таким образом, внедрение гранитов рапакиви сопровождалось кристаллизацией цирконов новой генерации в приконтактной зоне гранито-гнейсовых куполов (III генерация). Влияние этого процесса на U-Pb систему более ранних генераций циркона, вероятно, аналогично таковому для проб 700 и 702: полученные значения возраста занижены и занимают промежуточное положение между временем кристаллизации этих цирконов и временем наложенного процесса.

Рис. 3. Распределение урана в зернах цирконов по результатам осколкордиографии. Увел. 700.

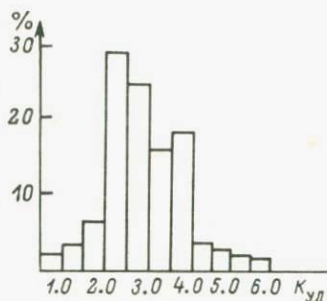
а - пр. 700; б - пр. 702; в, г - пр. 135/1; д - пр. 135/3.

Т а б л и ц а 2

Минералогическое описание и возраст цирконов разных генераций из гранито-гнейсовых куполов Северного Приладожья

Номер пробы, генерация	Краткая характеристика	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Кажущийся возраст, млн. лет
702-1	Округлые полупрозрачные и непрозрачные зерна с $K_{\text{уд}} = 1.5 - 1.8$; цвет желтый, коричневато-желтый, коричневый	0,082	0.143	2260
		-	0.1606	2460
702-11	Идиоморфные призматические кристаллы цирконового и гиаинтового вида; $K_{\text{уд}} = 2.5 - 3$; цвет розовый и коричнево-розовый	0.048	0.1444	2280
700-11		0.102	0.139	2220
С 382-3 (вал)	Округлые полупрозрачные и непрозрачные зерна с $K_{\text{уд}} = 1 - 1.5$; цвет молочно-розовый, поверхность неровная, блеск жирный	0.070	0.148	2320
С 382-3 (I)		0.089	0.151	2360
С 382-3 (II)	Хорошо ограненные кристаллы цирконового типа; $K_{\text{уд}} = 2.5 - 2.0$; цвет розовый до коричневого, прозрачные	0.056	0.145	2290
С 382-3 (III)	Длиннопризматические ($K_{\text{уд}} \geq 4$) прозрачные хорошо ограненные кристаллы, цвет розовый до коричневого	0.082	0.0931	1490
700	Фракция $c d > 4.2 \text{ г/см}^3$	0.13	0.175	2610
702	" $c d < 4.2 \text{ г/см}^3$	-	0.144	2280
702	" $c d > 4.2 \text{ г/см}^3$	0.12	0.180	2660

Рис. 4. Частота встречаемости удлинен-
 ный зерен циркона пробы С 382-3.



Цирконы из метаморфических пород Станового хребта. Еще одним примером может служить исследование цирконов из проб амфиболитов и основных кристаллосланцев становой серии, отобранных в р-не пос. Нагорный (Неймарк и др., 1981).

Исследование распределения урана в породах и минералах методом трековой радиографии показало сравнительно равномерное распределение его в породообразующих минералах с концентрированием в аксессуарных минералах, главным образом в цирконе и апатите. Распределение урана в пределах зерен циркона неравномерное: наблюдалось обедненное ураном ядро минерала и обогащенная им оторочка (рис. 3). Анализ данных по распределению урана позволяет сделать предположение о том, что исследованные породы подверглись влиянию наложенного процесса, который сопровождался привносом урана, концентрировавшегося в апатите и новообразованных зернах и оторочках цирконов. Наблюдаемые формы распределения урана могут быть объяснены и без предположения о привносе этого элемента: аналогичная картина может быть получена при перераспределении первоначально равномерно рассеянного в породе урана с концентрацией его в новообразованных зернах и зонах циркона и в апатите. В таком случае анализ методом ТИЭ валовой пробы циркона (табл. 3) должен давать значение отношения радиогенных изотопов свинца, характеризующее оторочку минерала. Это обусловлено тем, что вклад радиогенного свинца из ядра циркона крайне мал из-за низкой концентрации урана. Если эти предположения верны, то полученное значение возраста должно соответствовать времени протекания процесса, сопровождающегося перераспределением или привносом урана. Наиболее вероятно, что этот процесс имел место около 2560-2610 млн. лет назад (фиксируется по кристаллическим разновидностям).

Среди полученных по цирконам результатов обращают на себя внимание данные, полученные для тяжелой фракции циркона пробы 132/2, подвергнутой обработке фтористоводородной кислотой. Поскольку ядро циркона обеднено ураном, то при указанной обработке преимущественно растворяется обогащенная этим элементом фаза минерала (т.е. оторочка); остаток после дифференциального растворения должен быть обогащен веществом, составляющим ядра цирконов. Следовательно, анализ остатка позволил выявить изотопную информацию, сохранившуюся в ядрах цирконов в виде высокого отношения $^{207}\text{Pb}_{\text{рад}} / ^{206}\text{Pb}_{\text{рад}} = 0.250$, соответствующего возрасту 3150 млн. лет. Эти результаты стимулировали проведение дальнейших исследований, выполненных Л.А. Неймарком и А.Д. Искан-

Т а б л и ц а 3

Изотопный состав свинца и возраст цирконов
из метаморфических пород Станового хребта

Проба	Изотопные отношения		Возраст, млн. лет
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
1 (метам.)	0.047	0.165 ± 0.002	2500
1 (крист.)	0.052	0.176 ± 0.007	2610
132/2 (метам.), $d > 4.2 \text{ г/см}^3$	0.057	0.164 ± 0.002	2500
132/2 (крист.), $d > 4.2 \text{ г/см}^3$	0.056	0.171 ± 0.003	2560
132/2 (обработ. HF), $d > 4.2 \text{ г/см}^3$	0.068	0.172 ± 0.008 0.250^*	2580 3150*

Примечание. Погрешности приведены для 95%-го доверительного интервала. Звездочкой отмечены измерения, выполненные при температуре ленты ионизатора, превышающей 1500 °С.

деровой U-Pb изохронным методом по образцам породы в целом, которые подтвердили полученные по цирконам результаты.

З а к л ю ч е н и е

1. Комплексное минералогическое изучение циркона должно обязательно предшествовать сложным и трудоемким изотопным исследованиям. Это позволяет судить о пригодности отобранного материала для решения поставленной задачи, целенаправленно применять те или иные методические приемы, способствующие выявлению неискаженной изотопной информации.

2. Полученные результаты наглядно свидетельствуют о правомерности описанного подхода при изучении цирконов из объектов со сходной геологической историей. При этом в полной мере может быть реализовано основное преимущество измерения изотопного состава свинца цирконов методом ТИЭ – проведение анализа из микронавески минерала.

Л и т е р а т у р а

Берзина И.Г., Столярова АН., Флеров Г.Н. и др. О возможности выявления миграции урана и продуктов его распада в минералах. – ДАН СССР, 1967, т.177, № 5, с.1062–1064.

Бибикова Е.В., Шулешко И.К., Иванова Т.И. Использование данных осколковой радиографии при интерпретации дискордантных возрастов. – В кн.: Изотопные методы измерения возраста в геологии. М., 1979, с.32–38.

Краснобаев А.А., Вилисов В.А., Траянова М.В. Гетерогенность аксессуарных цирконов в радиологических исследованиях. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 10, с. 118-124.

Макеев А.Ф., Левченков О.А., Овчинникова Г.В. Изучение миграции свинца и урана в цирконах методом дифференциального растворения. - Радиохимия, 1978, т. XX, № 3, с. 439-445.

Макеев А.Ф. Радиационно-химические превращения цирконов и их применение в геохронологии. Л., 1981. 64 с.

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

Полежаев Ю.М. Количественное определение степени метамиктности цирконов. - ЗВМО, 1974, № 2, с. 278-281.

Тугаринов А.И., Бибилова Е.В., Шулешко И.К. и др. Уран-свинцовое датирование метаморфических пород Северного Приладожья. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 5, с. 21-36.

Флёров Г.Н., Берзина И.С. Выявление пространственного распределения свинца по α -трекам. - Атомная энергия, 1972, т. 37, вып. 6.

Чухонин А.П. Датирование докембрийских цирконов по результатам одного изотопного анализа свинца. - В кн.: Геологическая интерпретация данных геохронологии. Иркутск, 1977, с. 67.

Чухонин А.П. Масс-спектрометрическое изучение форм нахождения свинца в цирконах. - Геохимия, 1978, № 4, с. 599-602.

Чухонин А.П. О возможности датирования геологических образований по изотопному отношению свинца цирконов при анализе их методом термоионной эмиссии. - В кн.: Изотопная геохронология докембрия. Уфа, 1979, с. 115-117.

Чухонин А.П. Датирование докембрийских цирконов по результатам изотопного анализа свинца методом термоионной эмиссии. - В кн.: Проблемы геохронологии и изотопной геологии. М., 1981, с. 187-192.

Чухонин А.П., Герм В.А. Морфометрический анализ и свинец-свинцовое датирование цирконов разных генераций. - Труды ВСЕГЕИ. Нов. серия, 1983, т. 218, с. 15-23.

Шергина Ю.П., Ларин А.М., Чухонин А.П. и др. Возраст Салминского массива гранитов рапакиви и связанного с ним оруденения. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1982, № 12, с. 64-76.

Kroggh T.E., Davis G.L. Alteration in zircon with discordant U-Pb ages. - In: Carnegie Inst. Annu report Dir. Geophys. Lab., 1973-1974, Washington, D.C., 1974, p. 560-567.

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

ИЗОТОПНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЦИРКОНОВ ИЗ ГРАНИТО-ГНЕЙСОВОГО КОМПЛЕКСА
ПОРОД РАЙОНА СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ
р. ВОДЛА (ЮГО-ВОСТОЧНАЯ КАРЕЛИЯ)

Вопросы генетического и возрастного расчленения пород, слагающих фундамент архейских супракрустальных толщ, привлекают в последнее время все большее количество исследователей. С одной стороны, это связано с проблемой поисков на территории докембрийских щитов участков, характеризующих самые ранние этапы их становления, с другой – накопление фактических данных о строении и особенностях состава пород фундамента заставляет зачастую по-новому рассматривать процессы их образования и дальнейшую эволюцию во времени.

Выбор наиболее подходящих для детальных исследований геологических объектов определяется, по-видимому, такими критериями, как их несомненная принадлежность к фундаменту лопийских супракрустальных толщ, возможность разделения на составные части по структурным и вещественным признакам и высокая степень сохранности изотопных систем минералов в процессах наложенного метаморфизма.

Изучение цирконов как составной части физико-химической системы горной породы позволяет фиксировать многоэтапные процессы преобразования этой системы благодаря прочному положению радиогенного свинца в кристаллической структуре и возможности генетической интерпретации типоморфных особенностей циркона. Кроме того, циркон присутствует практически в любом типе породы и при тщательной сепарации может быть получен в достаточном для исследований количестве.

Одним из районов, отвечающих необходимым условиям для постановки детальных работ, является крупный Водлозерский блок гранито-гнейсов раннеархейского фундамента, выходящий к юго-восточному побережью Онежского озера. С севера и востока Водлозерский блок окаймлен супракрустальными породами, объединенными в Сумозерско-Кенозерский и Южно-Выгозерский зеленокаменные пояса (Куликов и др., 1981), изученные достаточно полно. О составе и строении гранитоидных полей данных имеется значительно меньше. Район обнажен слабо, что и определило его плохую изученность по сравнению с другими частями Карелии. Ранее, при составлении среднемасштабной геологической карты гранитоиды расчленялись на пестрый ряд формаций, что свидетельствовало, с одной стороны, о сложном геологическом строении района, с другой – о недостаточном количестве фактических данных. Четко выделялись лишь массивы постскладчатых микроклиновых гранитов. В 1979–1980 гг. С.Б. Лобач-Жученко с сотрудниками проводили детальные работы по картированию гнейсо-гранитов Водлозерского блока в нескольких хорошо обнаженных участках. Они показали, что район среднего те-

чения р. Водла сложен комплексом тонко- и грубополосчатых гнейсов; прослои по составу отвечают трем группам пород - лейкократовым и мезократовым „серым гнейсам” и амфиболовым гнейсам. Лейкократовые „серые гнейсы” резко преобладают по объему на данном участке. Они содержат не более 10% темноцветных минералов и по химическому составу соответствуют лейкократовым плагиогранитам.

Мезократовые „серые гнейсы” слагают тонкополосчатые прослои в толще, по сравнению с лейкократовыми гнейсами они обогащены роговой обманкой и биотитом. Амфиболовые гнейсы составляют около 15% объема толщи и образуют прослои мощностью от первых метров до 10 см, причем маломощные прослои преобладают. Часто прослои амфиболовых гнейсов будинированы. По химическому составу они сопоставимы с высокоглиноземистыми андезит-базальтами.

Полевые наблюдения показывают наличие в гнейсовой толще трех последовательных структурных преобразований, сопровождавшихся развитием метаморфических процессов различной интенсивности и активизацией магматической деятельности. В ряде обнажений видно, что доминирующие в этом районе структурные элементы - простирающие полосчатости, направление погружения шарниров складок с северо-восточной ориентировкой - накладываются на более раннюю полосчатость северо-западного направления, определенную по зеркалу складчатости.

По данным предварительного изучения породобразующих минералов, образование структур северо-восточной ориентировки происходило в условиях высокотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма. Самые поздние деформации, развитые повсеместно, привели к возникновению субмеридиональной сланцеватости и интенсивной перекристаллизации пород. Наблюдалась приуроченное к этому этапу образование мелких флексурных складок и будинаж прослоев амфиболитов с погружением шарниров и длинных осей будин к юго-востоку, по направлению падения субмеридиональной сланцеватости, а также четкая минеральная линейность. С поздними субмеридиональными деформациями связана сильная бластомилонитизация и микроклинизация гнейсов.

К югу от пос. Водла на протяжении более 30 км обнажается крупный массив среднезернистых однородных микроклиновых гранитов. Наблюдается контакт микроклиновых гранитов с толщей гнейсов. Граниты интродуцируют гнейсы в виде многочисленных жил по субмеридиональной сланцеватости или образуют эруптивную брекчию, обломки в которой представлены гнейсами. Микроклиновые граниты, по видимому, не подвергались существенным деформационным и метаморфическим преобразованиям.

Авторами изучались акцессорные цирконы, сепарированные из пород всех структурных комплексов данного участка. Наряду с выявлением типоморфных особенностей цирконов прозодились определения изотопного состава радиогенного свинца методом термоядерной эмиссии на твердофазном масс-спектрометре МИ-1201. Необходимо отметить, что получаемые изотопные отношения радиогенных

свинцов могут рассматриваться как время формирования уран-свинцовой системы в цирконе только в двух случаях: когда система оставалась закрытой в течение всей геологической истории образца или если была нарушена в современное время. Поэтому приводимые цифровые значения возраста для той или иной разновидности цирконов нужно рассматривать как условные, имея однако в виду, что эти значения скорее всего не превышают истинных.

Морфологическое изучение аксессуарных цирконов позволило нам выделить из общей массы зерен этого минерала характерные группы, являющиеся, вероятно, индикаторами протекания геологических процессов.

Тщательный отбор кристаллов дал возможность проводить изотопные измерения для каждой из таких групп. Методическая правильность такого подхода подтверждается тем, что изотопные отношения радиогенного свинца в отобранных группах циркона постоянны и, как правило, не варьируют с начальных стадий его испарения до завершающих.

Проводились определения коэффициентов удлинения и уплощения цирконов, микроскопическое изучение внутреннего строения и характера поверхностей зерен, а также качественного распределения урана методом осколковой радиографии (Комаров и др., 1967).

Наиболее ранней генерацией цирконов данного района являются сильно уплощенные желтовато-коричневые полупрозрачные зерна неясного габитуса, с причудливыми очертаниями (первая разновидность). Кристаллы этой разновидности слабо метамиктны, значительная часть зерен представлена обломками кристаллов, иногда с занозистым изломом, впоследствии частично регенерированным. Такие формы, по данным ряда авторов (Koppel *et al.*, 1971; Wielems, 1979), возникают при существенных деформационных преобразованиях пород, приводящих к дроблению кристаллов, и последующих проявлениях метасоматоза, главным образом кремний-калиевого. Химическая коррозия цирконов в одной плоскости, что привело к появлению уплощенных форм, а также фиксируемая в ряде случаев штриховка скольжения, сохранившаяся на центральных частях зерен, указывают, вероятно, на заметную роль стресса в процессе переработки (Краснобаев, Сплошнова, 1971). Цирконы первой разновидности присутствуют во всех породах первого и второго структурного комплекса, причем их количество максимально в прослоях амфиболовых гнейсов ранней структуры (до 75% от общего количества зерен циркона породы) и минимально в лейкократовых серых гнейсах, слагающих более поздние структуры северо-восточного направления (единичные зерна). В этой же последовательности, с увеличением степени переработки пород, растет коэффициент уплощенности кристаллов (см. таблицу). В бластомилонитизированных гнейсах третьего структурного комплекса цирконы такого типа уже не сохраняются.

Вторая генерация цирконов, представленная крупными умеренно- и длиннопризматическими кристаллами гиацинтового габитуса приурочена главным образом к породам второго структурного комплекса, где составляет до 90% выделяемого циркона. Кристаллы имеют

Таблица 1

Характеристика цирконов из пород Водлозерского блока. Приводятся средние значения для 50 зерен каждой разновидности

Структурный комплекс	Название пород, проб	Разновидности циркона	Характеристика цирконов						
			длина, мкм	коэффициент удлинения, среднее	коэффициент уплощения, среднее	доля разновидности в общей массе пробы, %	значение возраста по ^{207}Pb рад/ ^{206}Pb рад, млрд. лет	температура выхода Pb рад, °C	Th/U , расчетное
I	Амфиболовый гнейс, 45 Б	1	110-380	1,7	1,9	75	3.18 ± 0.04	1550-1700	0,69
		2	200-400	3,5	1	25	3.02 ± 0.02	1600-1850	0,52
	Мезократовый серый гнейс, 45	1	120-350	2	2	65	3.12 ± 0.04	1500-1600	0,66
		2	250-400	3,5	1	35	3.03 ± 0.02	1700-1850	0,49
II	Мезократовый серый гнейс, 45 г	1	270-420	1,9	2,7	10	3.20 ± 0.03	1500-1600	0,68
		2	280-360	3,5	1	90	3.07 ± 0.04	1800-1950	0,56
	Лейкократовый серый гнейс, 45 д	1	-	-	-	Ед.з.	-	-	-
		2	210-700	4	1	60	3.02 ± 0.02	1500-2200	0,49
		3*	60-150	3	1	40	2.81 ± 0.03	1800-1850	0,45
III	Лейкократовый серый гнейс, 44	2	60-140	2	1	50	2.90 ± 0.06	1600-1650	1,71
		3	100-210	4,2	1	50	2.76 ± 0.05	1550-1700	0,98
	Амфиболовый гнейс, 46	2	70-130	1,8	1	40	2.88 ± 0.05	1500-1600	0,34
		3	70-350	3,5	1	60	2.72 ± 0.04	1700-1750	0,43
	Микроклиновый гранит, 50, 54	3	120-140	2,5	1	100	2.80 ± 0.01	1550-1750	0,55

совершенные кристаллографические формы, ярко-розовую окраску, прозрачны. Грани [100] развиты значительно лучше, чем [110], наблюдаются отчетливые зоны роста. Цирконы практически не метамиктны.

В бластомилонитизированных гнейсах третьего структурного комплекса зерна этой разновидности теряют совершенство кристаллографических форм и зональность под воздействием процессов растворения и приобретают округлый облик, при этом происходит некоторое нарушение изотопной системы в сторону снижения отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Возникновение второй разновидности связано, по-видимому, с кристаллизацией из магматического расплава при достаточно быстром его застывании, о чем свидетельствует четкая внутренняя зональность (Ляхович, 1979; Wieclens, 1979).

Третья генерация цирконов характеризуется более мелкими размерами по сравнению с другими разновидностями. Зерна светло-желтого цвета, удлиненнопризматической формы, прозрачные, гиацинтового габитуса, содержат много включений и неоднородностей. Большинство кристаллов циркона сильно трещиноватые, по трещинам развиваются отложения гидроокислов железа, к которым приурочены повышенные концентрации урана. «Чистая культура» цирконов этой разновидности приурочена к постскладчатым микроклиновым гранитам, где они составляют 100% выделяемого циркона. Присутствие кристаллов третьей генерации в бластомилонитизированных гнейсах связано, очевидно, с метасоматическим воздействием микроклиновых гранитов.

Взаимоотношения трех разновидностей акцессорных цирконов однозначно свидетельствуют о их последовательном образовании в ходе различных геологических процессов. Наблюдается обрастание кристаллов первой генерации тонкой оболочкой второй генерации. В бластомилонитизированных гнейсах небольшие корродированные зерна второй генерации содержатся в виде ядер кристаллов третьей разновидности.

Торий-урановое отношение в цирконах, рассчитанное из соотношения радиогенных изотопов ^{208}Pb и ^{206}Pb по формуле

$$\left(\frac{\text{Th}}{\text{U}}\right)_{\text{расч}} = 0.96775 \frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \cdot \frac{\exp \lambda_8 t - 1}{\exp \lambda_2 t - 1},$$

где t - возраст цирконов, λ_8 и λ_2 - константы распада ^{233}U и ^{232}Th , может служить критерием принадлежности той или иной разновидности циркона к определенному комплексу пород и отражать степень воздействия наложенных процессов. В цирконах первой генерации Th/U отношение постоянно в пределах 0,69-0,66; для слабо измененных цирконов второй генерации оно варьирует от 0,56 до 0,49, в сильно измененных зернах этой же генерации наблюдаются колебания от 0,34 до 1,71. Неизмененные кристаллы третьей генерации имеют Th/U отношение 0,55, в то время как их генетические

аналоги, развивающиеся в бластомилонитах и взаимодействующие с цирконами второй разновидности, имеют Th/U отношения в пределах 0,45–0,98.

На основании проведенных исследований можно предложить следующую возможную схему последовательности геологических событий в районе среднего течения р. Водла.

1. Интенсивные деформации и метаморфизм исходного субстрата с образованием гнейсовой толщи, что нашло отражение в первой разновидности циркона с кажущимся значением возраста $\approx 3,2$ млрд. лет.

2. Внедрение значительных масс тоналитовой магмы, мигматизация и плагиигранитизация гнейсов, образование серогнейсового комплекса с северо-западной ориентировкой структур, образование второй генерации цирконов на рубеже $\approx 3,0$ млрд. лет.

3. Повторные деформации и метаморфизм высокотемпературной амфиболитовой фации с формированием преобладающих для данного участка северо-восточных структур, метасоматические преобразования цирконов первой и второй генераций.

4. Деформации по субмеридиональному направлению, сопровождавшиеся диафторезом, бластомилонитизацией пород, непосредственно предшествовавшие кремний-калиевому метасоматозу и внедрению постскладчатых микроклиновых гранитов. Образование третьей генерации цирконов на уровне 2,8 млрд. лет.

Таким образом, основные результаты нашей работы сводятся к следующему:

1) подтверждено с помощью минералого-изотопных исследований сложное геологическое строение Водлозерского блока, установлены многократные и подчас неоднозначно интерпретируемые процессы его переработки;

2) показаны эволюция во времени типоморфных особенностей цирконов, изменчивость и преемственность свойств этого минерала в разновозрастных геологических образованиях;

3) обоснована целесообразность использования метода термоионной эмиссии свинца для предварительной оценки интервалов изменения возрастов циркона, для выбора генераций с целью последующего изучения традиционным уран-свинцовым методом, а также значимости предварительного минералогического изучения и разделения датируемого циркона, что во многих случаях позволяет избежать получения дискордантных возрастных значений.

Л и т е р а т у р а

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

Краснобаев А.А., Сплошнова Н.С. О некоторых морфологических особенностях кристаллов акцессорного циркона. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, 1971, с. 85–89.

Куликова В.В., Куликов В.С., Фурман В.И., Черепанов А.А. Южно-Выгозерский зеленокаменный пояс и Сумозерско-Кенозерский зеленокаменный пояс. - В кн.: Вулканизм архейских зеленокаменных поясов Карелии. Л., 1981, с.27-61.

Ляхович В.В. Акцессорные минералы горных пород. М., 1979. 296 с.

K o r p e l V., G r u n e n f e l d e r M. A study of inherited and newly formed zircon from paragneisses and granitised sediments of the Strona-Ceneri-Zone (southern Alps). - Schweiz. Miner. petrogr. Mitt., 1971, vol. 51, N 2/3, p. 385-409.

W i e l e n s J.B.W. Morphology and U-Pb ages of zircons from the highgrade metamorphic Precambrian in the Sirdal-Ørdsdal area, SW Norway. Amsterdam 1979. 94 p.

И.А. Загрузина, Ю.П. Шергина,
Г.А. Мурина

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОЙ ГЕОХИМИИ СТРОНЦИЯ НЕКОТОРЫХ РУДОНОСНЫХ ИНТРУЗИЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА СССР

В мезозойскую эпоху на Северо-Востоке СССР проявился интенсивный магматизм. Особенно важная роль в металлогеническом отношении принадлежит позднемезозойским гранитоидам, которые формировались в Яно-Кольской и Чукотской складчатых системах, а также в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе в течение длительного времени: с конца поздней юры до конца позднего мела. Они объединены в различные интрузивные комплексы, отличаются по петрохимическому составу, имеют определенную геохимическую и металлогеническую специализацию. Несмотря на большой объем геологических исследований многие вопросы формационного расчленения гранитоидов, возраста пород и руд, источника магматического и рудного вещества до сих пор окончательно не решены.

Нами был изучен изотопный состав стронция пород некоторых типичных представителей мезозойских гранитоидных интрузий, с которыми предполагается связь различного оруденения, а также изотопный состав серы сульфидов нескольких месторождений. Геологоструктурное положение рудоносных интрузивных массивов, их возраст, ассоциирующее с ними оруденение, принадлежность к определенному интрузивному комплексу и его петрохимические особенности приведены на рис. 1 и в табл. 1. Подробная петрологическая характеристика всех рассматриваемых геологических объектов дана ранее (Загрузина, 1977). Результаты изотопного анализа стронция вместе с некоторыми данными о химическом составе пород обобщены в табл. 2.

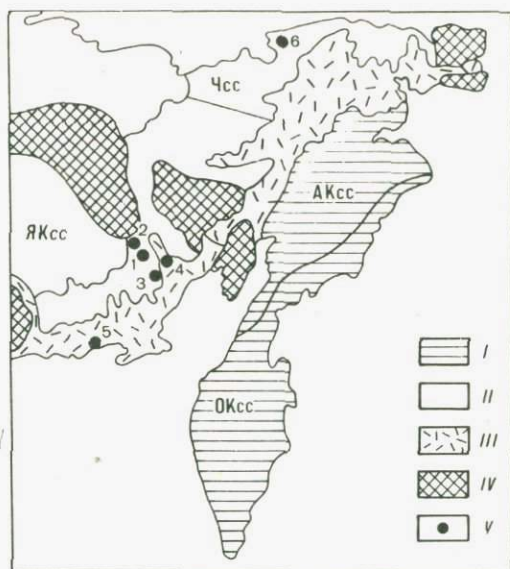


Рис. 1. Схема расположения изученных рудоносных интрузий Северо-Востока СССР.

I – кайнозойские складчатые системы: АКсс – Анадырско-Корякская, ОКсс – Олюторско-Камчатская; II – мезозойские складчатые системы: ЯКсс – Яно-Колымская, Чсс – Чукотская; III – Охотско-Чукотский вулканогенный пояс; IV – дорифейские массивы и поднятия; V – местоположение изученных массивов: 1 – Среднеканская дайка, 2 – Верхнеоротуканский массив, 3 – Басугуньинский массив, 4 – Лавоомсукчанский массив, 5 – Магаданский батолит, 6 – Пырканаянский массив.

Некоторые замечания к интерпретации результатов. Во всех образцах пород были определены рентгеноспектральным методом содержания рубидия и стронция и рассчитаны Rb/Sr отношения. Изотопный состав стронция был измерен в пробах неизмененных или слабо измененных пород, имеющих наименьшую величину Rb/Sr . В полученные величины изотопных отношений $^{87}Sr/^{86}Sr$ была введена поправка за распад ^{87}Rb во время существования породы. За значения возраста были приняты $K-Ar$ даты, полученные для гранитоидов. Там, где это оказалось возможным, они уточнялись с помощью датировок, полученных $K-Ar$ методом по минералам ассоциирующего с массивом оруденения.

В двух массивах, Верхнеоротуканском и Пырканаянском, несмотря на малый диапазон колебаний $^{87}Sr/^{86}Sr$, удалось определить возраст пород $Rb-Sr$ методом. $Rb-Sr$ дата для верхнеоротуканских гранитоидов (рис. 2) совпала со средней величиной, полученной $K-Ar$ методом, и позволила сузить пределы неопределенности их возраста.

Т а б л и ц а 1

Характеристика мезозойских рудоносных гранитоидов Северо-Востока СССР

Массив	Возраст, млн. лет (K-Ar)	Оруденение	Интрузивный комплекс	Преобладающие породы	Главные петрохимические особенности	
Верхнеоротуканский	K ₂ 92-78	Яно-Колымская складчатая система			Биотитовые и двуслюдяные граниты, лейкократовые граниты, аляскиты, аллиты	74.8% SiO ₂ K ₂ O > Na ₂ O K/Rb = 98-120 Th/U = 6.3
		Преимущественно оловянное	Омсукчанский			
Басугунынский	J ₃ - K ₁ 138-134	Кварц-сульфидное	Басугунынский	Габбро-диориты, диориты, кварцевые диориты, гранодиориты	66.5% SiO ₂ Na ₂ O > K ₂ O K/Rb = 200-236 Th/U = 3.6	
Среднеканская дайка	J ₃ 187	Кварц-сульфидное	Нерабохапчинский	Диориты, кварцевые диориты, порфириты, кварцевые альбитофиры	60.1% SiO ₂ K ₂ O = Na ₂ O	
Левомсукчанский	K ₂ 94-70	Охотско-Чукотский вулканогенный пояс			Биотитовые граниты, гранит-порфиры	74.4% SiO ₂ K ₂ O > Na ₂ O K/Rb = 102-195 Th/U = 7.1
		Преимущественно оловянное	Омсукчанский			
Магаданский	K ₁ - K ₂ 136-89	Молибденовое	Охотский	Габбро-диориты, диориты, кварцевые диориты, гранодиориты	65.7% SiO ₂ Na ₂ O > K ₂ O K/Rb = 207-294 Th/U = 5.5	
Пырканаянский	90-84	Чукотская складчатая система			Биотитовые и двуслюдяные граниты, лейкократовые граниты, аляскиты	75.8% SiO ₂ K ₂ O > Na ₂ O K/Rb = 80-117 Th/U = 6.5
		Оловянное	Валькумейский			

Таблица 2

Rb-Sr и другие геохимические и петрохимические данные для мезозойских рудоносных гранитоидов Северо-Востока СССР

Массив	SiO ₂ , %	CaO, %	Na ₂ O, %	K ₂ O, %	"K" = $\frac{K_2O}{K_2O+Na_2O}$	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	K/Rb	Rb/Sr	IR _{Sr}	$\delta^{34}S$ ‰
Яно-Колымская складчатая система											
Верхнеоротуканский	75.85	0.45	2.61	4.77	0.646	118	137	335	0.86	0.7063±0.001	
Басугуньинский	66.37	2.98	3.20	3.52	0.476	37	491	689	0.082	0.7050±0.0002	-1.8-1.3
Среднеканская дайка	61.44	2.82	3.80	2.94	0.436	7	174	3486	0.040	0.7045	-1.5±0.8
Охотско-Чукотский вулканогенный пояс											
Левомсукчанский	75.30	0.65	3.28	4.68	0.588	362	37	107	9.78	0.7062	-1.6±3.6
Магаданский	64.81	3.55	3.34	2.89	0.464	24	241	1000	0.086	0.7048±0.0002	
Чукотская складчатая система											
Пырканаянский	71.58	1.58	3.17	4.75	0.600	103	238	382	0.43	0.7039±0.0006	

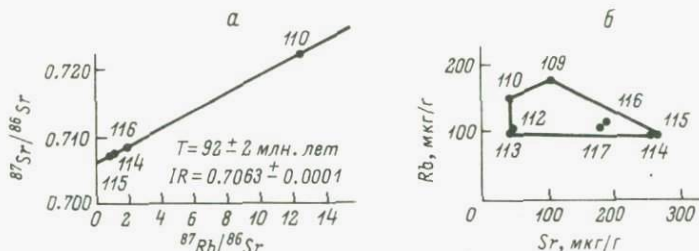


Рис. 2. Rb-Sr изохронный график (а) и соотношение Rb и Sr (б) для лейкократовых гранитов Верхнеоротуканского массива.

Rb-Sr возраст Пырканыянского массива оказался равным 224 ± 30 млн. лет. Однако гранитоиды массива прорывают отложения верхнего триаса, т.е. значительно моложе. Похоже, что в данном случае мы имеем дело с довольно редким случаем „удревнения“ Rb-Sr возраста, причины которого без дополнительного изучения установить трудно. По геологическим представлениям, массив считается синхронным Левоомсукчанскому и Верхнеоротуканскому и при интерпретации мы принимаем его возраст, лежащим в диапазоне 90-84 млн. лет.

Для многофазного Магаданского батолита K-Ar методом был получен диапазон датировок 137-89 млн. лет. Для введения поправки за распад ^{87}Rb мы приняли возраст батолита, равным 137 млн. лет, так как объектом исследования были породы главной фазы батолита. Величины поправок для всех массивов очень малы (0,01-0,09%) и не выходят, как правило, за пределы достигнутой точности анализа.

Для пород Среднеканской дайки и особенно Левоомсукчанского и Верхнеоротуканского массивов характерны интенсивная микроклинизация и альбитизация. Опыт изучения Кыджимитского массива лейкократовых гранитов в Забайкалье показал, что альбитизация пород, принимаемая обычно за автометасоматическую, на самом деле может иметь другую, ювенильную природу и существенно исказить исходную величину первичного изотопного отношения стронция (IR_{Sr}) в породах массива (Шергина и др., 1983). В породах Среднеканской дайки величина IR_{Sr} оказалась независимой от содержания K_2O и Na_2O (рис. 3), таким образом, постмагматические процессы скорее всего, действительно, носят автометасоматический характер. Этот вывод, с известной долей условности, был распространен на Левоомсукчанский и Верхнеоротуканский массивы.

Для маломощных тел дайкового комплекса не исключена контаминация расплава веществом коры, что находит свое выражение в появлении гибридных пород и заражении радиогенным стронцием. В гранитоидах Среднеканской дайки обнаружена зависимость IR_{Sr} от содержания кремнезема (рис. 3), что позволяет предположить ассимиляцию расплавом вмещающих пород. Поэтому в исходном расплаве за IR_{Sr} и SiO_2 приняты самые низкие величины первичного изотопного отношения стронция и содержания кремнезема.

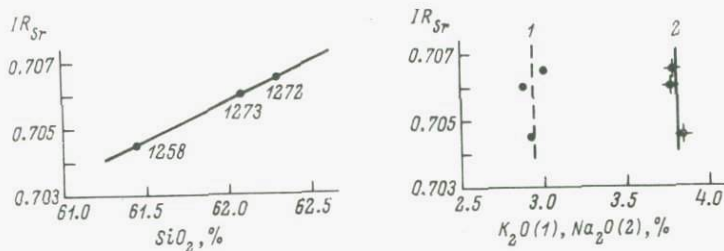


Рис. 3. Изотопно-геохимические соотношения в альбитофировых порфирах Среднеканской дайки.

Обсуждение результатов. Первое, что обращает на себя внимание при рассмотрении полученных результатов, это сходство первичного изотопного состава стронция в гранитоидах, принадлежащих к одной формации, независимо от того, где локализованы интрузии: в Яно-Колымской складчатой системе или Охотско-Чукотском вулканогенном поясе. Различия в строении и составе верхней коры, в частности, меньшая мощность гранитного слоя в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе по сравнению с Яно-Колымской складчатой системой, похоже, не сказываются на величине IR_{Sr} . Такая "инертность" IR_{Sr} по отношению к составу верхней коры наряду с отсутствием гибридизма свидетельствует как против контаминации расплава веществом верхней коры (за исключением Среднеканской дайки), так и против любого другого вовлечения пород верхней коры в магматический процесс. Об этом же говорит и такой, уже упоминавшийся нами факт (Загрузина и др., 1979): среднее содержание рубидия в породах Басугуньинского массива 37 ± 10 мкг/г, Среднеканской дайки 7 ± 2 мкг/г, в то время как для мезозойских гранитоидов той же Яно-Колымской системы, но предположительно корового генезиса, оно составляет в среднем 210 мкг/г, т.е. значительно выше. Таким образом, мы приходим к выводу, что величину первичного изотопного отношения стронция в изученных массивах определяют более глубокие уровни Земли, нежели верхняя кора. В пользу этого предположения говорит приуроченность гранитоидов всех комплексов к разломам (как правило, глубинным) в фундаменте мезозоид или к местам их пересечения (Соболев, Колесниченко, 1979). Этот вывод важен для последующего объяснения специфической величины IR_{Sr} в Пырканыяском массиве Чукотской складчатой системы.

Вторая особенность — низкая величина первичного изотопного состава стронция во всех изученных массивах, включая интрузии лейкократовых гранитов. Уместно напомнить, что в неизмененных лейкократовых гранитах Забайкалья, для пород которого, как правило, характерно повышенное содержание стронция и пониженное отношение Rb/Sr , наблюдаемый нами диапазон IR_{Sr} 0.709–0.712, в то время как лейкократовые граниты Северо-Востока имеют величину IR_{Sr} порядка 0.706 (в Чукотской складчатой системе еще

ниже). Диапазон наблюдаемых величин IR_{gr} 0.7045–0.7063 не противоречит представлению о зарождении родоначального магматического очага на уровне нижней коры или даже верхней мантии. Положение этих интрузий на стыке континентальной и океанической платформ в пределах активной континентальной окраины может объяснить и их магматический генезис и возможно рудогенерирующую роль мантии (Барсуков, 1974).

Мантийное происхождение вполне вероятно для Среднеканской дайки и гранитоидов среднего состава Басугуньинского и Магаданского массивов в силу тесной ассоциации гранитоидов с габброидами ранних интрузивных фаз или эффузивными андезитами, а также некоторых петрохимических и геохимических особенностей этих пород (Загрузина и др., 1979). А.П. Милов и И.Н. Котляр (1979) показали на большом петрохимическом материале, что гранитоиды Охотско-Чукотского вулканогенного пояса – производные высокотемпературных „сухих“ расплавов, продукты эволюции высокоглиноземистого толеитового расплава при температурах и давлении, характерных для верхней мантии. Что касается биотитовых и лейкократовых гранитов Северо-Сукчанского, Пыркианянского и Верхнеоротуканского массивов, то они по многим петрологическим характеристикам близки к гранитам I-типа в понимании австралийских геологов или, что почти идентично, гранитам магнетитовой серии японских геологов, а также „сухим“ гранитам уральской школы, возглавляемой Д.С. Штейнбергом. Для подобных гранитов вполне допустимо мантийное происхождение. Кроме того, давно известно, что на Чукотке и в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса встречается интрателлурический гранат, кристаллизовавшийся из магм на глубине 35–100 км (Загрузина, 1965; Гельман, 1980), а в гранитоидах и дайках лампрофиров встречаются глубинные ксенолиты (Загрузина, 1977).

Как показывают исследования последних лет, вероятность образования известково-щелочных и щелочных кремнекислых магм из мантии не исключена, так как верхняя мантия, согласно последним данным (Кутолин, 1972), богаче SiO_2 , Al_2O_3 и Ca и беднее Mg, чем предполагалось ранее. При частичном плавлении из мантии подобного состава можно получить достаточно широкий спектр пород, особенно в случае присутствия летучих компонентов. Экспериментами Б. Майсена и А. Беттчера (1979) показано, что из гранатового перидотита и вебстерита при высоких содержаниях H_2O и CO_2 выплавляются составы от оливинового нефелинита до андезита.

Мантийное происхождение эффузивных и интрузивных щелочных пород признают многие исследователи (Кушев, Миронов, 1980; Wright, 1971; Green et al., 1974, и др.). Появились данные и в пользу мантийного происхождения кислых пород. В.А. Кутолин (1972) рассматривает в качестве возможного механизма образования кислых магм в верхней мантии инконгруэнтное плавление ортопироксена из вебстеритового субстрата в присутствии воды. Известны случаи (Lloyd, Bailey, 1975) преобразования перцолитового

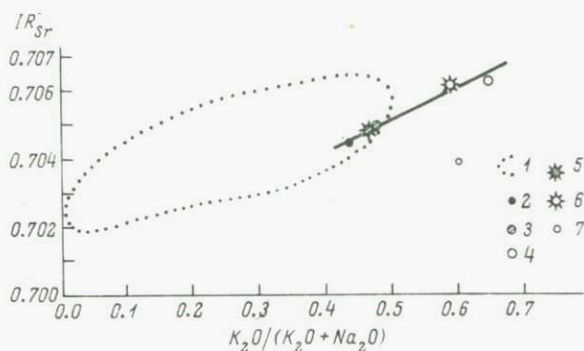


Рис. 4. Соотношение между первичным изотопным составом стронция и величиной $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ в гранитоидах.

1 - контур значений для океанических базальтов (Hedge, 1978); 2, 3, 4 - гранитоиды Среднеканской дайки (2), Басугуньинского (3) и Верхнеорутуканского (4) массивов Яно-Колымской складчатой системы; 5, 6 - гранитоиды Магаданского баголита (5) и Левоомсукчанского (6) массива Охотско-Чукотского вулканогенного пояса; 7 - лейкократовые граниты Пырканаянского массива Чукотской складчатой системы.

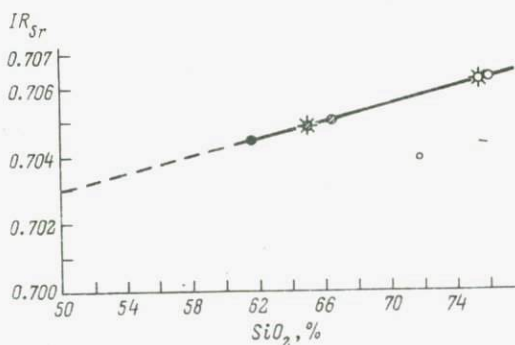


Рис. 5. Соотношение между первичным изотопным составом стронция в гранитоидах и содержанием кремнезема в них.

Условные обозначения см. на рис. 4.

мантийного субстрата в амфиболовые и слюдяные клинопироксениты за счет метасоматоза с привнесом щелочей, летучих и некоторых других элементов, что делает еще более возможным выплавление из них кислых расплавов.

Наблюдаемые величины первичного изотопного отношения стронция также позволяют прийти к мнению о возможном мантийном генезисе изученных гранитоидов или во всяком случае об участии вещества мантии в их образовании. Выявленные изотопно-геохимические зависимости позволяют конкретизировать эти представления. Как

показывает рис. 4, высокоглиноземистые граниты в системе координат $IR_{Sr} - K_2O/(K_2O + Na_2O)$ попадают в поле океанических базальтов, что является еще одним доводом в пользу их мантийного происхождения. Лейкократовые граниты расположены за пределами этого поля, однако локализованы на общем для всех интрузий тренде, за исключением Пырканаянского массива.

Еще более значимой представляется нам зависимость $IR_{Sr} - SiO_2$ (рис. 5). Все изученные массивы Яно-Кольмской складчатой системы и Охотско-Чукотского вулканогенного пояса располагаются на единой прямой, отражающей, на наш взгляд, смешение двух компонент, одна из которых, вполне вероятно, представляет собой мантийный материал. Экстраполяция этой прямой к величине SiO_2 50%, характерной для базальтового расплава, определяет величину изотопного отношения стронция исходной гипотетической мантийной компоненты в этом регионе - 0.703. Следует вспомнить, что эта величина очень близка к изотопному составу стронция толеитовых базальтов океанических хребтов (0.7023-0.7035), щелочных базальтов Алеутской дуги (0.7032 ± 1), базальтов Камчатки (0.7034 ± 2). Все они считаются производными субокеанической мантии. Подобные величины IR_{Sr} встречены и в вулканитах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (Таусон и др., 1978), что позволяет считать мантию Тихоокеанской континентальной окраины по изотопному составу стронция близкой к субокеанической.¹

К выводу о подобной же величине изотопного состава стронция в мантии под западным краем североамериканского континента приходят Кистлер и др. (Kistler e.a., 1973) при изучении кайнозойских гранитоидов Калифорнии. Если это так, то исходное вещество изученных гранитоидов Северо-Востока представляет собой либо смесь мантийной и некой добавочной компоненты (предположительно материала нижней коры), либо это результат парциального плавления мантийного вещества, сопровождаемого изотопным фракционированием. Однозначно ответить на этот вопрос при нашем уровне знаний о веществе нижней коры и тем более верхней мантии трудно, однако четкая зональность в распределении гранитоидных комплексов южной части Яно-Кольмской складчатой системы (Соболев, Колесниченко, 1979), а также величины IR_{Sr} порядка 0.711 в породах поздних фаз Магаданского батолита говорят, по нашему мнению, в пользу гипотезы об участии корового вещества, причем разной его доли, в формировании конкретных магматических расплавов. Что касается Магаданского батолита, то именно механизм длительного частичного плавления материала нижнекорового слоя с низкими значениями $Th/U, Rb/Sr$ и повышенными содержаниями радио-

¹ Полученные результаты говорят в пользу региональной латеральной однородности субконтинентальной мантии в пределах континентальной окраины. Косвенным подтверждением этого предположения служат наблюдения о постоянстве средней плотности вещества верхней мантии Тихоокеанской окраины (Шило, Николаевский, 1983).

Генного стронция с постепенным захватом все более высоких уровней коры может объяснить значительный диапазон колебаний IR_{Sr} ; при этом следует допустить, по крайней мере на ранних стадиях становления батолита, подток мантийного вещества.

Подобно наблюдаемому в вулканитах Италии (Hurley e.a., 1966), для большинства интрузий обнаружено повышение IR_{Sr} с увеличением содержания рубидия и значительно менее четкая зависимость IR_{Sr} от содержания стронция. По-видимому, это отражает захват рубидия и радиогенного стронция из коры, в то время как стронций частично имеет глубинное происхождение (поэтому связь $IR_{Sr}-Sr$ не такая отчетливая). Левоомсукчанский массив „выпадает“ из зависимости $IR_{Sr}-Rb$, характерной для остальных массивов. Возможно, это объясняется тем, что при микроклинизации и альбитизации пород массива вместе с K_2O и Na_2O частично привносится и рубидий, т.е. наблюдаемое содержание рубидия в породе неадекватно его содержанию в исходном расплаве.

Четкая „временная“ зависимость IR_{Sr} (рис. 6) отражает, по нашему мнению, во-первых, импульсный характер процессов магмообразования, синхронно проходящих в Яно-Колымской складчатой системе и Охотском-Чукотском вулканогенном поясе, во-вторых, вовлечение в магмообразование все более высоких уровней коры, в-третьих, генетически единую линию эволюции мезозойского магматизма в пределах двух соседних структур, сходных по составу верхней мантии и нижней коры. Такая единая линия эволюции обуславливает логический переход от пород одной формации к другой, что делает условным выделение индивидуальных комплексов.

Специфический характер IR_{Sr} Пырканаянского массива, расположенного в другом регионе, требует дальнейших исследований.

В связи с предположением о „мантийно-коровой“ природе магматических расплавов рудоносных интрузий приобретает принципиальное значение ответ на вопрос: откуда берется рудное вещество?

По нашим представлениям, даже интрузии с самой низкой величиной IR_{Sr} уже отвечают смеси мантийного и нижнекорового вещества, поэтому однозначно ответить на вопрос об источнике рудного вещества не представляется возможным. Косвенно о мантийном генезисе руд говорит тот факт, что вовлечение в магмообразование все больших объемов корового вещества не приводит к заметному увеличению масштабов оруденения. Еще одним доводом служит изотопный состав серы рудных месторождений, ассоциирующих с некоторыми из изученных массивов.

Рис. 7 показывает, что для всех месторождений характерен практически одинаковый средний изотопный состав серы с низкой абсолютной величиной $\delta^{34}S$, что позволяет предполагать также одинаковый, глубинный, возможно даже мантийный, источник серы. В то же время из рисунка видно, что параллельно с предполагаемым нами увеличением „коровости“ гранитоидов и соответствующим возрастанием IR_{Sr} происходит увеличение дисперсии $\delta^{34}S$ в рудных сульфидах, что служит косвенным подтверждением генетической связи рудного и магматического вещества. Поскольку ранее мы при-

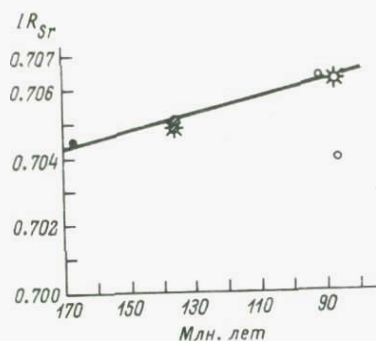


Рис. 6. Первичный изотопный состав стронция в рудоносных гранитоидах разного возраста и металлогенической специализации.

Условные обозначения см. на рис. 4.

шли к выводу об отсутствии контаминации магматического расплава верхнекоровым материалом, то и для серы мы вынуждены предположить определяющую роль пород нижней коры при фракционировании изотопов серы в высокотемпературных гидротермальных растворах, возможно, берущих начало непосредственно из мантии.

Остается открытым вопрос о причинах, вызывающих изменение качественного характера оруденения в направлении: кварц-сульфидное-молибденовое-оловянное.

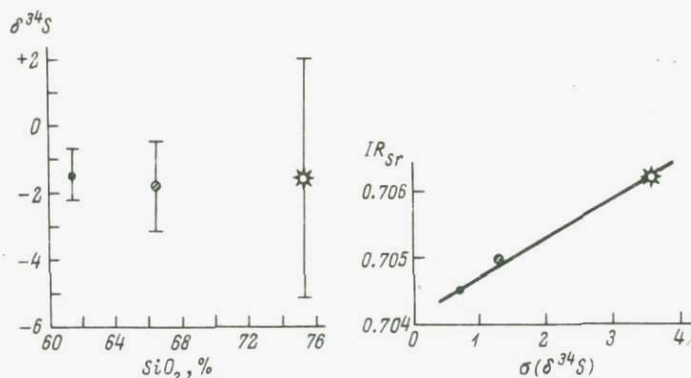


Рис. 7. Соотношение изотопного состава серы рудных сульфидов с содержанием кремнезема и первичным изотопным составом стронция рудоносных гранитоидных интрузий.

Условные обозначения см. на рис. 4.

З а к л ю ч е н и е

Проведенные исследования позволили высказать следующие предположения:

1) источником рудоносных интрузий были магматические расплавы, представлявшие собой смесь мантийного и нижнекорового вещества; источником рудного вещества, возможно, была верхняя мантия;

2) изотопный состав стронция верхней мантии Яно-Колымской складчатой системы и Охотско-Чукотского вулканогенного пояса близок к таковому в субокеанической мантии; Чукотская складчатая система имеет отличный от них изотопный состав стронция верхней мантии либо нижней коры, либо того и другого.

Л и т е р а т у р а

Барсуков В.Л. Основные черты геохимии олова. М., 1974. 149 с.

Гельман М.Л. Гранат в изверженных породах. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 8, с. 35-49.

Загрузина И.А. Позднемезозойские гранитоиды восточного побережья Чаунской губы (Западная Чукотка). - Труды СВКНИИ СО АН СССР, Магадан, 1965, вып. 12. 140 с.

Загрузина И.А. Геохронология мезозойских гранитоидов Северо-Востока СССР. М., 1977. 277 с.

Загрузина И.А., Мурина Г.А., Шергина Ю.П. Первичный изотопный состав стронция в некоторых магматических породах Северо-Востока СССР. - Геохимия, 1979, № 2, с. 198.

Кутюпин В.А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. Новосибирск, 1972. 208 с.

Кушев В.Г., Миронов А.Г. Происхождение щелочных пород в свете данных о флюидном мантийном потоке. - Геология и геофизика. 1980, № 3, с. 3-12.

Майсен Б., Беттчер А. Плавление водосодержащей мантии. М., 1979. 123 с.

Милов А.П., Котляр И.Н. Петрохимия магматических формаций Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. М., 1981. 223 с.

Соболев А.П., Колесниченко П.П. Мезозойские гранитоидные комплексы юга Яно-Колымской складчатой системы. М., 1979. 130 с.

Таусон Л.В., Плюснин Г.С., Захаров М.Н., Сандимирова Г.П. О генезисе магматических формаций Гижигинского прогиба по изотопным данным (Охотско-Чукотский пояс). - Геохимия, 1978, № 2, с. 199-205.

Шергина Ю.П., Мурина Г.А., Лебедев П.Б. Rb-Sr датирование гранитоидов, затронутых процессами альбитизации. - Геохимия, 1983, № 12, с. 1699.

Шило Н.А., Николаевский А.А. Плотностная характеристика верхней мантии территории СССР. - ДАН СССР, 1983, т. 271, № 5, с. 1199-1202.

Hedg e C.E. Strontium isotopes in basalts from the Pacific Ocean basin. - Earth and Planet. Sci., Lett., 1978, vol. 38, N 1, p. 88-94.

Hurley P.M., Fairbairn H.W., Pinesson W.H. Rb-Sr isotopic evidence in the origin of potash-rich lavas of western Italy. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1966, vol. 1, N 5, p. 301-306.

Green D.H. e.a. Upper mantle source from some hawaiites, mugearites and benmoreites. - Contrib. Miner. Petrol., 1974, vol. 48, N 1, p. 33-41.

Kistler R.W., Peterman Z.E. Variation in Sr, Rb, K, Na and initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in mesozoic

granites rocks and intruded wall rocks in Central California. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1973, vol. 84, p. 3489.

Lloyd F.E., Bailey D.K. Light element metasomatism of the continental mantle: the evidence and the consequences. - Phys. Chem. Earth, 1975, vol. 9, p. 389-416.

Wright J.B. The phonolite-trachyte slectrum. - Lithos., 1971, N 1, p. 1-5.

О.А. Левченков, С.З. Яковлева

О ВОЗМОЖНОСТИ РАСЧЕТА Th/U ОТНОШЕНИЯ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ СВИНЦА ЦИРКОНОВ

При кристаллизации циркона наряду с другими элементами-примесями в его структуру входят торий и уран, отношение которых варьирует в достаточно широких пределах: 0,1-5 (Краснобаев, 1979; Ahrens, 1965; Ahrens e.a., 1967).

Торий-урановое отношение в цирконах является геохимическим индикатором, используемым при решении вопроса об источнике и генезисе пород (Бибикова и др., 1983). Оно употребляется также для расчета радиационных возрастов цирконов, определяемых по изменению параметров его элементарной ячейки под воздействием авторадии (Макеев, 1981; Holland, Gottfried, 1955). Все это указывает на необходимость знания Th/U отношения в каждом датированном уран-свинцовым методом цирконе.

Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященных $U-Pb$ датированию по циркону, имеется мало работ, в которых сообщались бы одновременно сведения о содержании в нем свинца, урана и тория. Это вызвано тем, что изотопный возраст цирконов определяется обычно по соотношениям $^{206}Pb/^{238}U$ и $^{207}Pb/^{235}U$. Эволюция же $U-Th-Pb$ систем цирконов отвечает более сложным и пока невыясненным закономерностям, поэтому $U-Th-Pb$ системы редко используются для измерения изотопного возраста (Allègre, Albarede, 1974).

Хотя прямые определения тория в цирконах редки, Th/U отношение в них можно рассчитать по изотопному составу свинца, воспользовавшись формулой

$$(Th/U)_{расч} = 0.96775 \frac{^{208}Pb / ^{206}Pb}{\frac{\exp \lambda_8 t - 1}{\exp \lambda_2 t - 1}}, \quad (1)$$

где ^{208}Pb и ^{206}Pb - атомная распространенность радиогенных изотопов свинца в пробе циркона; t - изотопный уран-свинцовый возраст циркона; λ_8 и λ_2 - константы радиоактивного распада атомов ^{238}U и ^{232}Th ; 0,96775 - коэффициент, учитывающий атомные веса урана и тория и атомную распространенность изотопов ^{232}Th и ^{238}U в природных объектах.

Рассчитанное по формуле (1) Th/U отношение будет совпадать с измеренным, если соотношение изотопов свинца, урана и тория в пробе не нарушалось от момента кристаллизации циркона до его химического разложения в лаборатории. Нарушение этого условия приведет к отклонению (ψ) рассчитанного отношения от измеренного, которое можно определить как

$$\psi = \frac{(Th/U)_{расч} - (Th/U)_{изм.}}{(Th/U)_{изм.}} \cdot 100. \quad (2)$$

При этом предполагается, что аналитическая неопределенность измеренного Th/U отношения мала.

Действительно, судя по опубликованным данным, ошибки измерения в цирконах содержания свинца, урана и тория методом изотопного разбавления не превышают 3% и поэтому не могут вносить существенный вклад в вычисленные значения ψ .

Целью данной работы являлось изучение величины отклонения $(Th/U)_{расч}$ от $(Th/U)_{изм}$ в зависимости от ряда факторов, которые могли влиять на соотношение свинца, урана и тория в цирконах. К таким факторам прежде всего следует отнести воздействия эндогенных и экзогенных процессов на $U-Th-Pb$ системы цирконов.

Если геологическая история пород, из которых выделены цирконовые пробы, относительно простая, то Th/U отношение в цирконах коррелируется с изменением $^{206}Pb/^{238}U$ и $^{208}Pb/^{232}Th$, указывая на преимущественные потери Pb относительно Th и U . В случае полиметаморфической истории корреляция между изотопными отношениями Pb/U и Pb/Th нарушается в результате фракционирования этих элементов в природных процессах выщелачивания и эпизодических воздействий (Allégre, Albaréde, 1974).

Определенное влияние на $U-Th-Pb$ систему цирконов оказывает также предварительная кислотная обработка цирконовых проб в лаборатории. Миграция в раствор изотопов свинца, урана и тория при этом зависит от геохимической гетерогенности циркона и от интенсивности кислотного воздействия. В большинстве случаев наблюдается преимущественное выщелачивание ^{208}Pb относительно ^{206}Pb , тогда как изотопы тория и урана в раствор практически не переходят (Макеев, 1981; Naylor e.a., 1970). Но наряду с этим имеются данные об обогащении кислотных растворов торием по сравнению с ураном и свинцом, что объясняется растворением высокодискордантных торий-урановых фаз в цирконах (Naylor e.a., 1970).

Значение ψ были рассчитаны для 248 проб цирконов разного генезиса, возраста и различной степени возрастной дискордантности. Величина ψ всей выборки проб распределена нормально с параметрами: $M = 8$ и $S = 39$, где M - математическое ожидание, а S - стандартное отклонение. Значение стандартного от-

Т а б л и ц а 1

Параметры распределения величины

№ п/п	Совокупности	функция распределения	Количество элементов в совокупности	Математическое ожидание М	Стандартное отклонение S
1	Суммарная выборка цирконов из совокупностей 2-7	Нормальное	248	8	39
2	Цирконы из интрузивных пород	"	84	6	41
3	Цирконы из метаморфических пород	"	133	9	39
4	Цирконы, не обработанные кислотами	"	69	7	35
5	Цирконы, обработанные азотной кислотой	"	67	26	52
6	Цирконы, обработанные "царской водкой"	"	52	-22	18
7	Цирконы, обработанные по методике Кроу	"	60	12	18
8	Цирконы, имеющие малонарушенные U-Pb системы, методика Кроу (Krogh, 1973)	-	9	8	2
9	Цирконы, проанализированные методом ионно-ионной масс-спектрометрии	-	11	-3	5

клонения указывает на значительные вариации φ в цирконах выборки. Для выяснения причины этих вариаций вся выборка величины была разбита на 6 совокупностей в зависимости от характеристик исследуемых цирконовых проб (табл. 1, № 2-7).

Задача исследования заключалась в отыскании вида функции распределения величины φ в каждой из совокупностей и сравнении их параметров распределения между собой. Проведенные расчеты показали, что величина φ в каждой совокупности распределена нормально. Поэтому вопрос о равенстве или различии средних значений характеристик двух совокупностей решался путем проверки гипотезы $H_0: M_1 = M_2$. Гипотеза отклонялась при альтернативе $H_1: M_1 \neq M_2$, если критерий $|t| > t_{1-\frac{q}{2}}$, где q уровень значимости 0,05. Аналогично проверялась гипотеза о равенстве неизвестного среднего заданному значению M_0 . В данном случае значение принималось равным нулю. Суждение о равенстве двух дисперсий выносилось на основании проверки гипотезы $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$

при альтернативе $H_1: \sigma_1^2 > \sigma_2^2$, если критерий $F\left(\frac{n_1-1}{n_2-1}\right) < F_{(n_1-1; n_2-1)(1-\alpha)}$ (Родионов, 1981).

Значения ψ для цирконов из интрузивных и метаморфических пород распределены нормально со статистически равными параметрами M и S . Равенство параметров распределения величины ψ двух указанных совокупностей позволяет предположить, что расхождение между $(Th/U)_{расч}$ и $(Th/U)_{изм}$ в данном случае не связано с генетическим фактором, т.е. не зависит от того, выделены ли цирконы из интрузивных или метаморфических пород. По-видимому, вклад генетического фактора значительно меньше того эффекта фракционной миграции свинца, урана и тория, который имеет место при воздействии наложенных процессов и прежде всего процессов, протекающих в природных условиях.

Это подтверждается также характером распределения ($M=7$, $S=35$) величины ψ совокупности 4 (табл. 1) цирконовых проб, которые не подверглись предварительной кислотной обработке. Наблюдаемые вариации величины ψ в рассматриваемой совокупности, представленной цирконовыми пробами из интрузивных и метаморфических пород, могут быть вызваны исключительно только нарушением замкнутости их $U-Th-Pb$ систем в природных условиях. Статистически значимое равенство нулю среднего значения величины ψ совокупности 4 позволяет говорить о равной вероятности получения как завышенных, так и заниженных значений $(Th/U)_{расч}$ относительно $(Th/U)_{изм}$. Является ли это результатом фракционной потери только изотопов свинца ^{206}Pb и ^{208}Pb , определенно сказать нельзя. Вероятно, это эффект фракционной миграции в природных условиях изотопов всех трех элементов.

Влияние предварительной кислотной обработки цирконов в лабораторных условиях на их $U-Th-Pb$ системы оценивалось по различию параметров распределения значений величины ψ совокупностей 5, 6, 7 с параметрами распределения ψ совокупности 4 (табл. 1,2). Параметры распределения ψ для цирконов, обработанных азотной кислотой по методике, которая применялась до появления рекомендаций Кроу (Krogh, 1973), значимо отличаются от параметров распределения этой величины для необработанных кислотами цирконов (табл. 2). Большое значение стандартного отклонения ($S=52$) указывает на то, что предварительная кислотная обработка цирконов наряду с чистой их выделением по методике 60-х годов привела к существенному увеличению вариаций расхождения $(Th/U)_{расч}$ и $(Th/U)_{изм}$. С другой стороны, величина среднего значения ψ совокупности 5, равная 26, статистически значимо не равна нулю (табл. 2). Из этого следует вывод, что кислотная обработка цирконов подобного рода увеличивает вероятность получения завышенных значений $(Th/U)_{расч}$ по сравнению с $(Th/U)_{изм}$. Относительное завышение $(Th/U)_{расч}$ может быть результатом преимущественного выщелачивания ^{206}Pb или тория. Последнее, учитывая экспериментальные данные, приведенные в работе (Naylor e.a., 1970), представляется более вероятным объяснением.

Т а б л и ц а 2

Проверка статистических гипотез

Номера сопоставляемых совокупностей	Гипотеза о равенстве двух неизвестных средних			Гипотеза о равенстве двух дисперсий		
	$t_{\text{расч}}$	$t_{1-\frac{q}{2}}$	решение	$F\left(\frac{n_1-1}{n_2-1}\right)$	$F\left(\frac{n_1-1}{1-q}\right)$	решение
5 - 4	2,49	1,96	Отклоняется	2,21	1,53	Отклоняется
6 - 4	5,92	1,96	"	3,78	1,53	"
7 - 4	1,04	1,96	Принимается	3,78	1,53	"

Номера сопоставляемых совокупностей	Гипотеза о равенстве неизвестного среднего заданному значению, равному нулю			
	номер совокупности	$t_{\text{расч}}^*$	$t_{1-\frac{q}{2}}^*$	решение
	4	1,66	1,96	Принимается
5 - 4	5	4,09	1,96	Отклоняется
6 - 4	6	8,81	1,96	"
7 - 4	7	5,16	1,46	"

* Уровень значимости $q = 0.05$.

Судя по параметрам распределения значений φ совокупности 6, обработка цирконов в „царской водке“ приводит к обратному эффекту, т.е. занижению $(Th/U)_{\text{расч}}$ по сравнению с $(Th/U)_{\text{изм}}$ (табл.1,2). Наблюдаемая закономерность является результатом преимущественной потери ^{208}Pb и (или) U относительно ^{206}Pb и Th . Однако известно, что уран удерживается в структуре циркона значительно прочнее, чем свинец (Макаев, 1981). Поэтому наиболее правильным является объяснение, что при обработке цирконов в „царской водке“ происходит не только растворение его метамиктной фазы (Полежаев, 1974), но также частичное выщелачивание ^{208}Pb из нерастворившегося цирконового вещества. Вместе с тем полное удаление метамиктной фазы, характеризующейся высокой гетерогенностью распределения урана, тория и свинца, уменьшает вариации расхождения между рассчитанными и измеренными Th/U отношениями.

Наименьшие искажения в $U-Th-Pb$ систему цирконов вносит подготовка проб к анализу по методике Кроу. Среднее значение величины φ для совокупности цирконовых проб, обработанных по методике Кроу, статистически равно значению этого параметра для необработанных кислотой проб (табл.2), значимо отличается от нуля. Этот факт объясняется, как и для проб из совокупности 5, растворением высокодискордантной торий-урановой фазы цирконов (Naylor e.a., 1970). Значение стандартного отклонения величины φ совокупности 7 равно 18. Следовательно, при 95%-м доверительном интервале $(Th/U)_{\text{расч}}$ не будет отличаться от $(Th/U)_{\text{изм}}$

на величину, превышающую 36%. Такая погрешность определения Th/U сопоставима с ошибками определения этого отношения в цирконах наиболее широко применяемым люминесцентным методом.

Полученные значения стандартных отклонений величины φ совокупностей 5, 6 и 7, как отмечалось выше, являются результатом фракционной миграции изотопов свинца, урана и тория как в природных условиях, так и при кислотном воздействии на цирконы при подготовке их к анализу. В связи с этим было интересным сопоставить $(Th/U)_{расч}$ с $(Th/U)_{изм}$ для высококонкордантных цирконовых проб. Такие расчеты были выполнены для двух групп цирконов. Первая группа представлена цирконами, предварительно обработанными кислотой по методике Кроу (Baadsgaard, McGregor, 1981). Вторую группу составили цирконовые пробы, проанализированные методом ионно-ионной масс-спектрометрии (Fronde e.a., 1983).

Результаты сопоставления говорят о том, что для высококонкордантных цирконовых проб наблюдается значительно лучшее совпадение $(Th/U)_{расч}$ с $(Th/U)_{изм}$, чем для цирконов, характеризующихся возрастной дискордантностью (табл. 1).

Таким образом, торий-урановые отношения, рассчитанные по изотопному составу свинца цирконовых проб, проанализированных по методике Кроу, в пределах указанных неопределенностей могут служить оценками торий-урановых отношений в цирконах. Наилучшие результаты дают расчеты, выполненные для наименее нарушенных $U-Th-Pb$ систем цирконов.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Д.П. Крылову за оказанную в работе помощь.

Л и т е р а т у р а

Бибикова Е.В., Кирнозова Т.П., Грачева Т.В. Изотопный возраст древнейших гранитоидов Приднепровья. - Геохимия, 1983, № 7, с. 997-1004.

Краснобаев А.А. Минералого-геохимические особенности цирконов кимберлитов и вопросы их генезиса. - Изв. АН СССР, Сер. геол., 1979, № 8, с. 85-97.

Макаев А.Ф. Радиационно-химические превращения цирконов и их применение в геохронологии. Л., 1981. 64 с.

Родионов Д.А. Статистические решения в геологии. М., 1981. 231 с.

Полежаев Ю.М. Количественное определение степени метамиктности цирконов. - Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1974, т. 103, № 2, с. 278-281.

A h r e n s L.H. Some observations on the distributions of U and Th in accessory zircon from granitic rocks. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, vol. 29, N 6, p. 711-716.

A h r e n s L.H., C h e r r y R.D., E r l a n k A.J. Observation of the U-Th relationship in zircons from

granitic rocks and from kimberlites. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, vol. 31, N 12, p. 2379-2387.

$^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb} - ^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$
 A l l é g r e C.J., A l b a r é d e F. Zircon Geochronology in Alpine and Non-Alpine Environment. - Contrib. Miner. and Petrol., 1974, vol.43, N 3, p.163-194.

B a a d s g a a r d H., M c G r e g o r V.R. The U-Th-Pb systematics of zircons from the type Nük gneisses, Godthåbsfjord, West Greenland. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, vol.45, N 7, p.1099-1109.

F r o n d e D.O., I r e l a n d T.R., K i n n y P.D., W i l l i a m s I.S., C o m p s t o n W., W i l l i a m s I.R., M y e r s J.S. Ion microprobe identification of 4100-4200 Myr-old terrestrial zircons. - Nature, 1983, vol.304, N 5, p.616-618.

H o l l a n d H.D., G o t t f r i e d D. The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. - Acta Crystallogr., 1955, vol.8, N 6, p.291-300.

K r o g h T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, vol.37, N 3, p.485 - 494.

N a y l o r R.S., S t e i g e r R.H., W a s s e r b u r g G.I. U-Th-Pb and Rb-Sr systematics in $2700 \cdot 10^6$ year old plutons from the southern Wind River Range, Wyoming. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1970, vol.34, N 11, p.1133-1169.

Е.С. Богомолов, В.Г. Заславский,
 И.М. Морозова, А.П. Чухонин,
 Л.К. Левский

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМОИОННОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТОВ

Среди различных методов получения положительно заряженных ионов при изотопном анализе элементов наиболее популярным является метод поверхностной ионизации (Зандберг, Ионов, 1970). Простая конструкция ионного источника, изящный формализм, описывающий процесс, использование удобной формы (подходящего химического соединения) для введения исследуемого элемента в источник, наконец, сравнительно небольшой разброс ионов по энергии делает этот метод получения ионов предпочтительным.

Однако для элементов с высоким потенциалом ионизации преимущества метода поверхностной ионизации не столь очевидны. Согласно уравнению Саха-Ленгмюра:

$$\frac{n^+}{n^0} \sim \exp\left(\frac{\varphi - U}{kT}\right),$$

где $\frac{n^+}{n^0}$ — отношение числа заряженных к числу нейтральных частиц;

φ — работа выхода подложки; U — потенциал ионизации исследуемого элемента; выход ионов в конечном счете определяется разницей между φ и U . В частности, при исследовании изотопного состава свинца ($U = 7.42$ эВ) с помощью метода поверхностной ионизации становится существенно необходимым использование вторичных электронных умножителей со всеми вытекающими последствиями (Warner, Kalp, 1964; Catanzaro, 1967).

Можно попытаться повысить выход ионов увеличением работы выхода. Однако ряд приемов, которые могли бы привести к увеличению работы выхода, включая столь экзотические, как поддув кислорода на ионизатор (Crough, 1963; Haque, Donaldson, 1963), либо малоэффективны, либо неконструктивны. Поэтому предложение использовать для получения ионов свинца алюмосиликатные эмиттеры (Акишин и др., 1957), их практическое применение (Зыков, Стуленикова, 1957) и расширение их возможностей (доведение количества исследуемого свинца до нанограммового уровня; Cameron e.a., 1969) открыло новые возможности для изотопного анализа свинца и других элементов.

В то же время оставались неясными механизм и формализм образования ионов в этом случае и техника приготовления эффективных и надежных эмиттеров. Относительно того и другого было высказано (и, надо сказать, высказывается до сих пор) немало, подчас фантастических, соображений. Поэтому цель наших исследований, которые начались в середине 60-х годов, была двойной; с одной стороны, создать эффективный и безотказный эмиттер, с другой — понять механизм ионообразования.

Выбирая между стандартной методикой приготовления эмиттера путем синтеза жидких силикатных гелей с добавлением окислов алюминия и циркония и синтеза сухого эмиттера, мы предпочли второй вариант, полагая, что старение жидких гелей неизбежно ведет к изменению их свойств и уменьшению эффективности ионообразования. Очевидно, преимущественное использование жидких гелей было обусловлено представлениями, в рамках которых силикатные эмиттеры рассматривались как ионообменники. Однако справедливость этих концепций вызывает определенные сомнения.

Первые усилия были направлены на установление вклада поверхностной ионизации при использовании эмиттеров. Можно было предположить, что присутствие в составе эмиттера труднолетучих окислов (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) приводит к постоянному подкислению подложки и увеличению работы выхода. Однако нанесение на подложку растворимого стекла (Na_2SiO_3) и нитрата свинца не приводит к появлению ионов, несмотря на присутствие труднолетучих окислов кремния после диссоциации Na_2SiO_3 . При использовании эмиттера осуществлялась последовательная смена материала подложки: W, Ta, Mo, Ni, Pt, но величина ионного тока не изменялась.

Решающим является следующий эксперимент: в качестве подогревателя использовалась рениевая проволока, которую окружал кварцевый капилляр, и на последний, как обычно, наносилась смесь эмиттера, фосфорной кислоты и нитрата свинца. В указанной конструкции непосредственный контакт подложки и соли свинца отсутствует и тем не менее наблюдалась устойчивая и значительная эмиссия ионов свинца.

Проведенные опыты показали, что вклад поверхностной ионизации в ионообразование в случае эмиттера практически ничтожен, и эмиссия не зависит от свойств подложки, в качестве которой можно использовать любой материал, имеющий достаточно высокую температуру плавления. До этого ряд исследователей ошибочно приписывали высокую эффективность эмиттера свойствам подложки, взаимодействию материала подложки с эмиттером и пр.

Руководствуясь результатами опытов, о которых шла речь выше, а также соображениями относительно того, что новое — это хорошо забытое старое, мы пришли к выводу о наличии в нашем случае другого механизма ионообразования, а именно термоионной эмиссии (Reimann, 1934). Исследования, в свое время посвященные термоионной эмиссии, привели к созданию высокоэффективных эмиттеров, особенно для щелочных металлов состава $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Заметим, что, как было установлено, хорошей эмиссией обладают некоторые природные минералы, например сподумен (Nelson, 1931).

Именно механизм термоионной эмиссии, а не поверхностной ионизации, отвечает за образование ионов свинца в случае силикатного эмиттера (Левский и др., 1969б). Действительно, для силиката свинца, синтезированного двумя методами: „мокрым“ по реакции

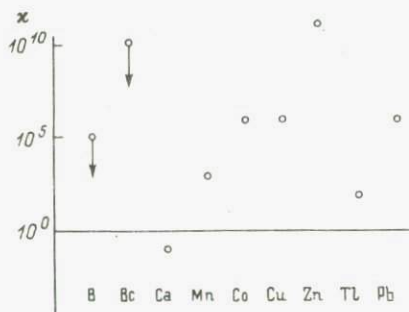


и „сухим“ — спеканием PbO и SiO_2 в муфеле при температуре $700 - 800^\circ C$ в течение 1 ч, отмечалась значительная эмиссия ионов свинца.

Гель кремневой кислоты в эмиттере выполняет функцию промежуточного этапа и переводит свинец из нитрата (или какого-либо другого соединения) в силикат. Понятна и роль фосфорной кислоты в этом процессе. Сравнительно летучий и диссоциирующий нитрат свинца переводится на ленте в трудолетучий фосфат, выпадающий в виде осадка. Без фосфорной кислоты окись свинца испаряется при прогреве в вакууме при температуре $800 - 1000^\circ C$. Речь идет именно о прокаливании в вакууме, так как окись свинца, нанесенная на эмиттер без фосфорной кислоты и прокаленная в течение 1 ч при температуре $600 - 700^\circ C$ на воздухе, показывает устойчивую эмиссию. Фосфорная кислота не уникальна. Стабильная эмиссия ионов свинца наблюдалась при замене фосфорной кислоты на борную. Что касается эффективного эмиттера, то им оказался сухой алюмосиликатный эмиттер, стабильно работающий десятки лет.

Рис. 1. Отношение экспериментального ионного выхода для различных элементов к выходу, вычисленному по уравнению Саха-Ленгмюра

$$\chi = \frac{n^+/n_{\text{изм}}}{n^+/n_{\text{теор}}}$$



Опыты, проведенные с силикатом свинца, указали на принципиальную возможность изотопного анализа элементов, минуя и фазу выделения, и необходимость применения эмиттера. Поскольку большая часть элементов в геологических и космических объектах связана в форме силикатов, термоионная эмиссия открывает возможность получения ионов этих элементов прямым нагревом вещества.

Поэтому следующий этап исследований был связан с изучением эффективности термоионной эмиссии различных элементов и с поиском формализма, описывающего процесс эмиссии, который связал бы степень ионизации с физико-химическими параметрами элементов и их силикатов (Заславский и др., 1972). Измеренный ионный выход различных элементов (отношение числа ионов к общему числу атомов) может быть представлен в следующем виде (одна звездочка - германит; две - силикат):

Li	Pb	Ca*	Ca**	Co	Cu
$2.3 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$9.5 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$9.0 \cdot 10^{-9}$
	Mn	Zn	Be, B		
	$7.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$\approx 10^{-11}$		

Для исследованных элементов были вычислены по уравнению Саха-Ленгмюра значения, ожидаемые в процессе поверхностной ионизации (вычисленные и экспериментальные данные нормированы по литию). На рис. 1 на оси ординат отложена величина

$$\chi_i = \left[\frac{\left(\frac{n^+}{n}\right)_i}{\left(\frac{n^+}{n}\right)_{\text{Li}}} \right]_{\text{эксп}} : \left[\frac{\left(\frac{n^+}{n}\right)_i}{\left(\frac{n^+}{n}\right)_{\text{Li}}} \right]_{\text{выч}}$$

Видно, насколько велико отклонение экспериментальных данных от уравнения Саха-Ленгмюра (в случае Zn на 11(!) порядков величины). Попытка сохранить в силе уравнение поверхностной ионизации приведет к подбору индивидуального значения работы выхода для каждого элемента, что представляется малообоснованным.

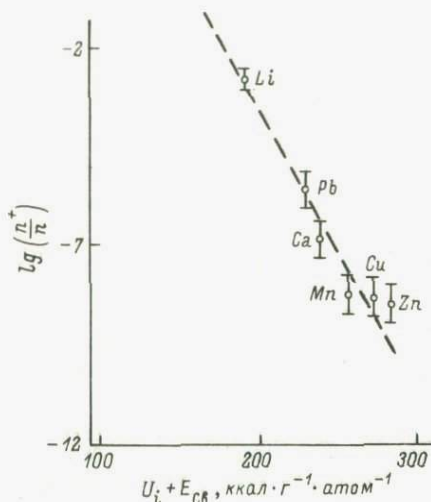


Рис. 2. Зависимость ионного выхода от суммы величины потенциала ионизации и энергии связи.

При расположении экспериментальных значений на графике в координатах: ионный выход и потенциал ионизации или ионный выход и энергия связи катиона с кислородом решетки наблюдается широкий разброс точек. Однако экспериментальные значения размещаются вполне удовлетворительно на графике в координатах: ионный выход и сумма значений потенциала ионизации и энергия связи (рис. 2).

Вероятно, уравнение термоионной эмиссии близко к следующему:

$$\frac{n^+}{n} \sim \exp\left(-\frac{U + E_{св}}{kT}\right).$$

Смножитель $1/kT$ в показателе экспоненты введен для согласования размерности, и в опытах не исследовалась зависимость термоионной эмиссии от температуры, так как фиксировался интегральный выход ионов данного элемента. Однако можно изучить зависимость эффективности ионизации от температуры, если, например, исследовать относительный ионный выход для двойных (тройных) силикатов.

В принципе, вероятно, возможен вывод уравнения термоионной эмиссии, так же как и формулы Саха-Ленгмюра, на основании термодинамических соображений, учитывающих кристаллохимические особенности силикатной матрицы. В этом принципиальное отличие процессов термоионной эмиссии и поверхностной ионизации. Если для последней характерна практически чистая поверхность ионизатора, то в случае термоионной эмиссии имеет место „толстый” источник. Эмиссии ионов с поверхности такого источника предшествует диффузия ионов из глубины, а эффективность их отрыва от поверхности, кроме того, зависит от величины теплоты испарения.

Учитывая высокую эффективность ионообразования для щелочных и щелочноземельных элементов, метод термоионной эмиссии был в первую очередь использован для измерения изотопного состава лития в метеоритах (до пикограммовых содержаний элемента) (Левский и др., 1969), урановых минералах (Левский и др., 1970) и калия, рубидия, стронция в лунном реголите (Заславский и др., 1974). Преимущества термоионной эмиссии из силикатов по сравнению с обычной техникой изотопного анализа заключаются: во-первых, в

расходе малого количества вещества для анализа, что особенно важно для образцов космического происхождения, так изотопный анализ перечисленных выше элементов в реголите Луны-16 был выполнен из одной навески около 0,1 мг при постепенном подъеме температуры ленты, во-вторых, в исключении химической обработки вещества, в ходе которой может произойти как изотопное фракционирование, так и загрязнение образца за счет используемых реактивов.

К интересным перспективам приводит применение метода термояонной эмиссии для изучения рубидий-стронциевой системы по породе в целом (Морозова и др., 1976; Зайцев и др., 1982). И.М. Морозовой и др. (1976) отношение Rb/Sr , необходимое для построения изохронной зависимости, определялось рентгено-флуоресцентным методом, а отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ - методом термояонной эмиссии. Рубидий полностью отжигается до появления ионов стронция.

Можно указать еще на одну возможность изучения рубидий-стронциевых микроизохрон в рамках метода термояонной эмиссии. Следует учесть, что достаточно измерить именно отношения $^{87}Rb/^{86}Sr$, а не абсолютное содержание элементов.

Допустим, имеется смесь моноизотопных трассеров ^{85}Rb и ^{84}Sr с атомными концентрациями q и t соответственно, причем $\frac{q}{t} = s$. Неизвестны концентрации $^{87}Rb = x$ и $^{86}Sr = y$ в образце, причем $\frac{x}{y} = z$.

Необходимо установить величину z . После смешения объединенного рубидий-стронциевого трассера и некоторого количества образца производится изотопный анализ. Отношение трассера к образцу остается неизвестным и в дальнейшие расчеты не входит. Измеренные значения:

$$\frac{^{87}Rb}{^{85}Rb} = \frac{x}{q} = \alpha, \quad \frac{^{87}Sr}{^{86}Sr} = \beta \quad \text{и} \quad \frac{^{86}Sr}{^{84}Sr} = \frac{y}{t} = \gamma.$$

После несложных преобразований получим $z = s \frac{\alpha}{\gamma}$.

Очевидно, для успешного выполнения измерений по предложенной схеме необходимо соблюдение двух условий:

- 1) неизменность величины β в процессе опыта во время постепенного нагрева вещества;
- 2) гомогенизация изотопов, входящих в состав трассера и образца, с начала измерений и до конца.

Первое условие не тривиально, так как радиогенный ^{87}Sr может занимать иное положение в решетке по сравнению с обычным стронцием. Однако, как показывает эксперимент, не наблюдается вариации отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в процессе опыта. Следовательно, легко достигается гомогенизация изотопов стронция в трассере и образце. Это обусловлено сравнительно высокой температурой начала выхода ионов стронция, и поэтому гомогенизация изотопов достигается до начала ионообразования.

Менее успешны попытки достичь гомогенизации изотопов рубидия, температура ионообразования которого значительно ниже. Требуются дополнительные исследования, связанные с подбором подходящей химической формы трассера. Введение трассерного рубидия в форме силиката представляется более перспективным с точки зрения гомогенизации изотопного состава рубидия. На рис. 3 представлены кривые изменения изотопного состава рубидия во время опыта при использовании различных соединений.

На рис. 3 в случае 1 видно полное отсутствие гомогенизации, в случае 3 наблюдается частичная гомогенизация, в случае 2 — полная.

Затруднения в достижении гомогенизации в известной степени преодолеваются в так называемом методе микрохрон (Papantassiou, Wasserburg, 1981).

Следует заметить, что метод непосредственного нанесения природных силикатов для измерения изотопного состава, в частности, таких элементов, как магний, получил широкое распространение за рубежом. Однако одной из основных задач по расширению возможных приложений метода термояонной эмиссии было измерение изотопного состава свинца в природных силикатах и главным образом в цирконах. Нашим работам предшествовали исследования К. Костояни (Kosztolanyi, 1965). Но после проведенных к этому времени исследований механизма термояонной эмиссии нам показалась в высшей степени странной процедура, избранная в указанной выше работе. После нанесения растертого минерала на ленту туда же добавлялись (?) плавиковая и затем ортофосфорная кислоты. Это приводит, очевидно, сначала к разложению минерала, гомогенизации обыкновенного и радиогенного свинца и образованию более или менее эффективного силикатного (точнее, цирконо-силикатного) эмиттера.

В то же время, как следовало из наших исследований, циркон сам по себе является идеальным природным эмиттером для свинца. Радиогенный свинец, связанный с кристаллической фазой минерала, должен появляться при сравнительно высокой температуре, а обыкновенный свинец, не входящий в решетку циркона, будет испаряться при низких температурах, что и подтвердилось в эксперименте (Чухонин, 1978).

В дальнейшем в результате многократных измерений изотопных отношений свинца в цирконах была оценена минимальная концентрация свинца в них, позволяющая производить изотопный анализ с точностью до $\approx 1-3\%$. Такой уровень точности измерения отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ дает возможность решать ряд вопросов изотопной геохронометрии и в то же время позволяет пренебречь рядом погрешностей, связанных с фракционированием изотопов в ионном источнике, с фоном рассеянных ионов и зависимостью коэффициента вторичной электронной эмиссии от массы иона. Отсутствуют также заметные искажения измеряемого изотопного отношения, обусловленные эффектом „памяти“ аналитической системы, изобарической интерференции массовых линий свинца с массовыми линиями других элементов и комплексов, теоретически неидентичному положению радио-

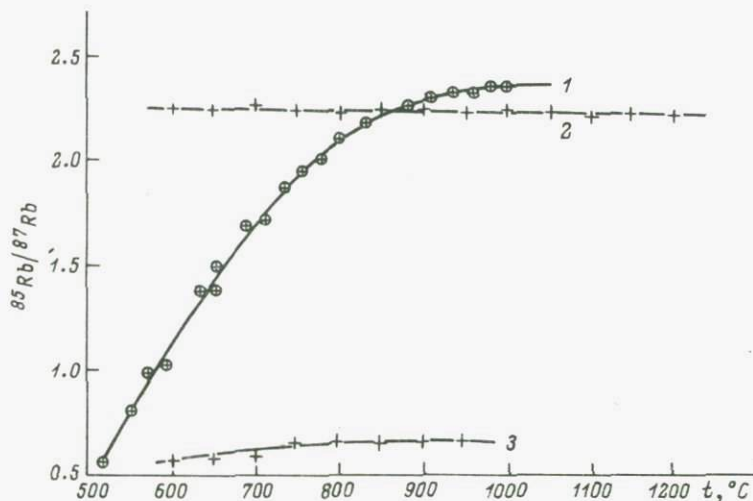


Рис. 3. Гомогенизации изотопов рубидия при использовании различных соединений рубидия.

1 - азотнокислый рубидий и минерал; 2 - виннокислый рубидий, алюмосиликатный эмиттер, минерал (сплавнение на воздухе); 3 - то же, что 2, но сплавнение в вакууме.

генных изотопов ^{207}Pb и ^{206}Pb в структуре циркона. Последнее положение, в частности, подтверждается неизменностью изотопного отношения при длительных измерениях.

В последующем нами и другими исследователями (Лукашук, Елисеева, 1976) был накоплен обширный материал по применению метода термоионной эмиссии для измерения изотопного состава свинца в цирконах, особенно докембрийских. Действительно, точное измерение отношения радиогенных изотопов ^{207}Pb и ^{206}Pb возможно только при их относительно высокой доле в общем свинце.

Наряду с цирконом в качестве эмиттеров для свинца нами использовались такие минералы, как ортит, торит и монацит (последний в сочетании со стандартным алюмосиликатным эмиттером).

Обоснование возможности применения полученного методом термоионной эмиссии изотопного отношения $^{207}\text{Rb}/^{206}\text{Pb}$ для целей геохронологии производится на основе модели Аренса-Везерилла, реализующейся, как известно, лишь при выполнении ряда допущений: одновозрастность всех исследованных образцов, идентичность изотопного состава их „обыкновенного“ свинца, одновременность и одноактность нарушений U-Pb систем всех образцов, правильное внесение поправки на „обыкновенный“ свинец. Результаты исследования каждой пробы в виде точки наносятся на график в координатах

$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} - ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, на который наносится также линия согласованных значений возраста по тем же изотопным отноше-

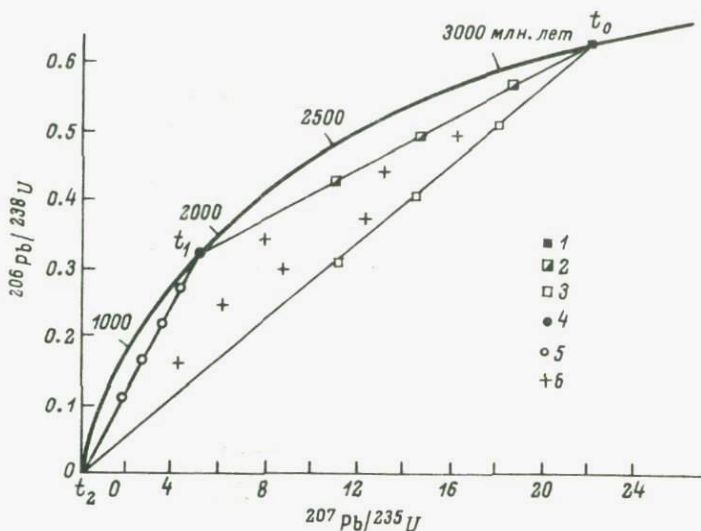


Рис. 4. Построение в рамках модели Арренса-Везерилла.

1 и 3 – возрасты, соответствующие времени кристаллизации циркона; 4 и 5 – возрасты, соответствующие наиболее сильному метаморфическому воздействию на породу (и циркон); 2 и 6 – смешанные (промежуточные) значения возраста.

ниям – конкордия (рис. 4). Точки пересечения конкордии с прямой линией, аппроксимирующей нанесенные экспериментальные точки, интерпретируются как возраст объекта (верхняя точка пересечения) и как время искаженного U-Pb систему воздействия (нижняя точка пересечения). Можно отметить, что для случаев 1 и 3 значение возраста по изотопному отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ тождественно моменту кристаллизации циркона (и, возможно, породы), вычисленному по пересечению с конкордией. Аналогично для случаев 4 и 5 – тождественно моменту наиболее сильного метаморфического воздействия на породу, полностью обновившего U-Pb систему этих цирконов. Таким образом, представляется возможным по изотопному отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ производить датирование цирконов с U-Pb системой, закрытой на протяжении всего периода существования минерала (случай 1) или цирконов, U-Pb система которых подверглась воздействию лишь современного процесса, который привел к частичному выносу из цирконов радиогенного свинца и (или) привносу урана (случай 3). Аналогично для случаев 4 и 5.

Результаты экспериментального подтверждения этих положений приведены в таблице, где сопоставляются данные традиционных методов исследования K-Ar, Rb-Sr, U-Pb по цирконам и метода термоионной эмиссии, полученные для ряда докембрийских магматических пород (Чухонин, 1982). Достигнутый уровень чувствительности и точности измерения методом термоионной эмиссии изотопного

Датирование цирконов из магматических пород, млн. лет

Порода, место отбора	Номер образца	Метод термоионной эмиссии		Результаты датирования другими методами		
		$^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	возраст	K-Ar	Rb-Sr	U-Pb изохронный
Кварцевый порфир, прорывающий толщу доягулийских мегадиабазов в Восточной Карелии	97 а 534-10-2	0.157±0.006	2430±60	1800	1800	2425±45 $t_M=0$
		0.159±0.007	2440±80			
Порфиробластические гранодиориты Суоярвского района юго-западной Карелии	2011 ^б	0.186±0.006	2710±60	2000	2190	2770±50 $t_M=0$
Гранодиориты района Колмозеро-Воронья, Кольский полуостров	7/72	0.199±0.008	2820±60	} 1750±150	2730-30	2780±20
Плагиогранит, там же	24/72	0.208±0.006	2900±50			
Бластомилонит по плагиограниту, там же	15/72	0.198±0.003	2810±30			
Гранодиориты Микашевичского выступа кристаллического фундамента юга БССР	0133	0.112±0.003	1935±50	1400-1690		2800±20 $t_M=50±140$ 1840±30
	081	0.1116±0.0030	1827±50			
Граниты, рапакиви	1532-1(А)	0.0967±0.014	1560±30	1525	1566	1530±140 $t_M=0$
Салминский массив, Северное*	1532-1(Г)	0.0949±0.0030	1530±60			
Приладожье, I фаза	1532-1(Б)	0.0953±0.0026	1535±50	1560	1466	
То же, II фаза	С341-5	0.0960±0.0014	1550±25			
" III фаза	2002	0.0974±0.0015	1575±30	1530	1446	
Гранитоиды Бердяушского плутона, Урал	БП	0.0334±0.0035	1280±80	1340 - 1350		1350±30 $t_M=0$

отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ наряду с закономерно меньшим накоплением радиогенного свинца в цирконах фанерозойского возраста существенно ограничивает применение к ним разработанной методики анализа.

Изотопно-геохимические системы метаморфических пород являются значительно более сложными объектами исследования. Сравнительно высокая физико-химическая устойчивость циркона при высоких параметрах метаморфизма способствует сохранению в нем изотопной памяти даже при многократном повторении наложенных процессов; при этом наиболее близким к истинному возрасту будет значение $t(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$, которое следует интерпретировать как верхний предел (минимальный по абсолютному значению) возраста исследуемых пород.

Окончательно, геохронологическая информативность отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, измеряемого в методе термоионной эмиссии, не больше (но и не меньше!), чем при измерении этого отношения любым другим методом. Измеренные значения возраста равны или меньше конкордантных значений, полученных традиционным уран-свинцовым методом.

Интересное развитие метод термоионной эмиссии получил в форме термоизохронного варианта (Сумин, 1982). Пока, однако, остается неясным смысл и значение хронологической информации, содержащейся в спектре значений величины отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Возможно, он обусловлен смешением двух разновозрастных (конечных) генераций цирконов, и в этом случае промежуточные значения не имеют реального геохронологического смысла.

Можно предположить, что и в дальнейшем метод термоионной эмиссии будет использоваться не столько (и не только) для получения предварительной возрастной информации, сколько для локального исследования изотопной структуры кристаллов.

Если метод ионно-ионного изотопного анализа (Froude e.a., 1983) выявляет пространственное распределение изотопов свинца в цирконе, то в методе термоионной эмиссии обнаруживается их энергетическое распределение. Сочетание этих методов открывает определенные перспективы для изучения микроструктуры изотопного состава свинца и других элементов.

Л и т е р а т у р а

Акишин П.А., Никитин О.Т., Панченков Г.М. Новый эффективный эмиттер ионов для определения изотопного состава свинца. - Геохимия, 1957, № 5, с. 612-614.

Зайцев А.И., Косенко Н.П., Ненашев Н.И., Яковлев Я.В. Применение метода термоионной эмиссии для измерения изотопного состава стронция в кальцитах. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Якутии. Якутск, 1982, № 6, 29-32.

Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М., 1970. 345 с.

Заславский В.Г., Чухонин А.П., Левский Л.К. Применение термоионной эмиссии из силикатов для изотопного анализа элементов. - Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии / Тез. докл. методического симпозиума. М., 1972, с.39-40.

Заславский В.Г., Левский Л.К., Мурин А.Н. Изотопный состав лития, калия, рубидия, стронция в лунном грунте. - В кн.: Лунный грунт из моря Изобилия. М., 1974, с.363-365.

Зыков С.И., Ступникова Н.И. Изотопный анализ свинца без предварительной химической подготовки минерала. - Геохимия, 1957, № 5, с.614-616.

Левский Л.К., Мурин А.Н., Заславский В.Г. Изотопный состав лития в метеоритах. - Геохимия, 1969а, № 1, с.3-10.

Левский Л.К., Мурин А.Н., Заславский В.Г. Применение термоионной эмиссии при изотопном анализе свинца и лития. - Геохимия, 1969б, № 6, с.751-756.

Левский Л.К., Мурин А.Н., Заславский В.Г. Изотопный состав в урановых минералах. - Атомная энергия, 1970, т.28, вып. 4, с.349-350.

Лукашук А.В., Елисеева Г.Д. Прямое масс-спектрометрическое определение изотопного состава свинца в цирконах. - В кн.: Методические исследования в области абсолютной геохронологии. Тез. докл. М., 1976, с.15.

Морозова И.М., Алферовский А.А., Петров Г.Н., Крылов И.Н. Применение метода термоионной эмиссии для измерения изотопного состава стронция на примере гнейсов беломорской серии (Кольский полуостров). - Геохимия, 1976, № 1, с.66-75.

Сумин Л.В. Новый термоизохронный метод радиологического датирования по цирконам. - ДАН СССР, 1982, т.263, № 4, с.959-964.

Чухонин А.П. Масс-спектрометрическое изучение форм нахождения свинца в цирконах. - Геохимия, 1978, № 4, с.599-602.

Чухонин А.П. Изотопно-геохимическое исследование цирконов методом термоионной эмиссии для целей геохронологии: Автореф. канд. дис. 1982. 19 с.

Cameron A.E., Smith D.H., Walker R.L. Massspectrometry of nanogram-size samples of lead. - Anal.Chem., 1969, vol.41, N 4, p.525-526.

Cattanzaro J. Triple-filament method for solid-sample lead isotope analysis. - J.Geophys.Res., 1967, vol.72, N 4, p.1325-1327.

Crough E.A. The thermal ionization of elements of high ionization potential. - Adv.in mass spectrometry, 1963, vol.2, p.157-163.

Froude D.O., Ireland T.R., King P.D., Williams I.S., Compston W., Williams I.R., Mayers J.S. Ion microprobe identifi-

cation of 4100-4200 myr-old terrestrial zircons. - Nature, 1983, vol.304, N 5927, p.616-618.

H a g u e C.A., D o m a l d s o n E.E. Continuously oxygenated tungsten as a surface ionitiation source. - Rev. Sci. Instrum., 1963, vol.34, N 3, p.409-414.

K o s t o l a n y i C. Nouvelle methode d'analyse isotopique des zircons a l'etat naturel. - Compt. Rend. Acad. Sci., 1965, vol.260, N 22, p.5849-5851.

N e l s o n R.A. Positive ino emission from thin platinum films on glass. - Rev. Sci. Instrum, 1931, vol. 2, N 2, p.173-179.

P a p a n a s t a s s i o n D.A., W a s s e r b u r g G.J. Microchrons: the ^{87}Rb - ^{87}Sr dating of microscopic samples. - Lun. Plan. Sci., Conference 12, 1981, p.802-804.

R e i m a n n A. Termoionic Emission, London, 1934. 200 p.

W a r m l e r J.M., K a l p J.L. An isotopic study of lead in sedimentary pyrite. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, vol.28, N 11, p.1419-1426.

С.З. Яковлева, Г.В. Овчинникова

СПРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДИК ВЫДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И УРАНА

Как показывает обзор текущей литературы по U-Pb систематике, в настоящее время в лабораториях мира используется ряд методик определения Pb и U. Для свинца это в основном так называемые методики Кроу (Krogh, 1973), Манеса (Manhes e.a., 1978) и Ардена (Arden, Gale, 1974a); для урана - Кроу (Krogh, 1973), Ардена (Arden, Gale, 1974b) и Татсумото (Tatsumoto, 1966). Каждая из методик имеет свои характерные особенности и в зависимости от объекта исследования обладает теми или иными преимуществами по сравнению с другими.

Многообразие исследуемых объектов: образцов пород в целом, цирконов, сфенов, апатитов, кислотных выщелоков пород и минералов требует реального, точного знания возможностей применяемых аналитических методик. Выяснению этих возможностей и посвящена данная работа.

Существует ряд параметров, используемых для характеристики аналитических методов. К ним относятся величина холостого, т.е. степень контаминации в процессе опыта, и выход, т.е. полнота выделения интересующих элементов. Нами делается упор на втором параметре, так как при работе с малыми навесками и не очень чувствительной аппаратурой он становится весьма критичным.

Общим для всех методик определения свинца и урана является гидротермальный метод разложения, впервые использованный Кроу при анализе цирконов. Ему же принадлежит и детальное описание ионообменного выделения этих элементов. Не останавливаясь подробно на нем, напомним основные детали. Анионит Д-1 х 8 с размерностью зерна 200-400 меш, находящийся в хлоридной форме, помещается в кварцевую колонку с внутренним диаметром 5 мм. Разложенный образец вводится в колонку с анионитом в виде солянокислого раствора, имеющего концентрацию 3,1 н. При этом свинец и уран поглощаются анионитом, большинство других элементов нет. Хотя концентрация соляной кислоты, равная 3,1 н, не является оптимальной для поглощения свинца (рис. 1), но она удобна для одновременного поглощения и урана, максимум которого приходится примерно на 12 н.

Согласно данным Кроу, эффективность работы его ионообменных колонок равнялась 100 и 96 % для свинца и урана соответственно. Наши данные, полученные также на смоле Д-1х8 с соблюдением условий проведения опыта, по Кроу, говорят о более низком выходе работы колонок, который, как это видно из табл. 1, определялся как по соли, так и по природному циркону. Вполне возможно, что это обусловлено различием в сортности используемой смолы, что указывает на необходимость калибровки каждой новой партии смолы.

Итак, резюмируя методику Кроу, можно отметить, что основное ее преимущество - это простота проведения анализа с одновременным поглощением свинца и урана анионитом и возможностью использования таким образом одной колонки для их выделения. Недостаток - методика не предназначена для объектов, содержащих железо. Появление железа вносит значительные осложнения как в определение свинца, так и урана. Как это видно из рис. 2, Fe^{+3} поглощается в солянокислой среде практически во всей области концентраций соляной кислоты с максимумом в 8 н. Это приводит к тому, что оно поглощается вместе со свинцом и ураном, что сказывается на уменьшении емкости смолы и получении при элюировании контаминированных конечных продуктов. Конечно, существуют различные методы избавления от Fe^{+3} (восстановление Fe^{+3} в Fe^{+2} , запуск разложенного образца в колонку с анионитом в виде раствора, имеющего концентрацию соляной кислоты около 6 н, когда Fe^{+3} и уран поглощаются анионитом, а свинец нет и т.д.), однако это резко удлиняет анализ, вводит увеличенное количество реактивов, требует дополнительной очистки свинца и урана, т.е. сводит на нет все преимущества методики Кроу.

Кардинальным решением вопроса о возможности анализа образцов с заведомо большими концентрациями железа, как, например, образцов пород в целом, является проведение анализа в бромистоводородной среде (Manhes e.a., 1978). Схематически методика выглядит следующим образом: разложение образца по Кроу (Krogh, 1973), выщелачивание бромистоводородной кислотой с последующим центрифугированием, пропускание отцентрифугированного фильтра

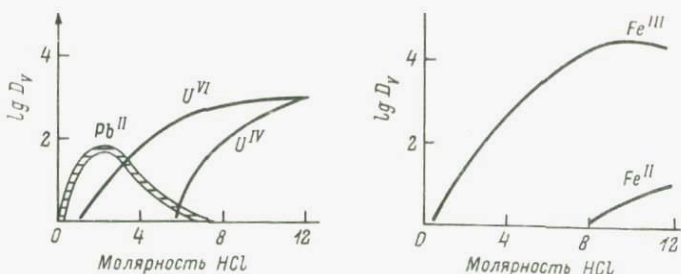


Рис. 1. Объемные коэффициенты распределения свинца и урана в соляной кислоте (Самуэльсон, 1966).

Рис. 2. Объемный коэффициент распределения железа в соляной кислоте (Самуэльсон, 1966).

через анионит, находящийся в бромидной форме. Свинец, образуя устойчивый бромистоводородный анионный комплекс, поглощается на анионите, ряд других катионов, включая уран и железо, проходят сквозь анионит и вытекают из колонки. Затем идет элюирование свинца 6 н. HCl , его доочистка путем пропускания через вторую колонку с анионитом, также находящимся в бромидной форме. Уран, присутствующий вместе с железом и другими катионами в растворе, в дальнейшем выделяется по отдельной методике.

Хотя техника проведения анализа в бромидной среде подробно изложена в статье Манеса (Manhes e.a., 1978), мы сочли необходимым проверить выход свинца и урана на каждом этапе анализа, т.е. определить какой процент этих элементов переходит в раствор при выщелачивании, какой процент урана переходит в фильтрат при пропускании через колонку отцентрифугированного бромидного раствора, какой процент свинца по сравнению с введенным обнаруживается в конце эксперимента.

В работе использовалась смола Био-Рад 1x8 с размерностью 200-400 меш в хлоридной форме, две последовательные тefлоновые колоночки с емкостью смолы около 0.1 мл, отличающиеся только своим свободным объемом. Первая колонка имела свободный объем, равный 6 см³, вторая - 2 см³.

Смола предварительно была отградуирована. Для этого был приготовлен ряд бромидных растворов, содержащих определенное количество свинца и имеющих различную концентрацию бромистоводородной кислоты. Растворы пропускались через анионит, поглощенный свинец элюировался концентрированной соляной кислотой, в элюат добавлялся трасер свинца, после чего производилось масс-спектрометрическое окончание определения его содержания в элюате. Отношение количества свинца, найденного в элюате, к введенному количеству свинца, выраженное в процентах, характеризует эффективность работы смолы, т.е. дает так называемый выход колонки. Как это видно из табл. 2 и рис. 3, наиболее эффективно анионит работает

Т а б л и ц а 1

Результаты определения эффективности работы смолы Д-1х8 для свинца и урана при их поглощении из солянокислых растворов

Образец	Рb, мкг/г		Выход Рb, %	U, мкг/г		Выход U, %
	введено	получено		введено	получено	
Смесь солей обычного свинца и урана	12.8	11.9	93	12.5	8.41	67
Раствор азотно- кислого уранила	-	-	-	13.4	5.10	38
Циркон № 536	0.383	0.386	100	10.9	5.01	46

П р и м е ч а н и е. Определение содержания свинца и урана здесь и далее производилось только методом изотопного разбавления.

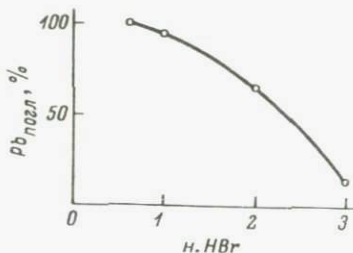
в области концентраций бромистоводородной кислоты от 0.5-1 н. Впоследствии вся работа велась именно в этом диапазоне концентраций.

После проведения ряда предварительных опытов по определению выхода свинца для выбранных условий работы на солях и цирконах (табл. 3) мы проверили выход свинца и урана на каждом этапе анализа на образце породы в целом по следующей схеме (рис. 4). Для этого однограммовая навеска образца гнейса обр. 89/2, в котором предварительно было определено содержание урана и свинца, была разложена по методу Кроу. После выщелачивания в 1 н. бромистоводородной кислоте и последующего центрифугирования полученный фильтрат, в который перешли свинец, уран, железо и другие элементы, был разделен на две аликвоты.

К I аликвоте были добавлены трасеры ^{202}Pb и ^{235}U , после чего она была пропущена через анионит с дальнейшим выделением свинца и урана, согласно схеме (рис. 4). Введение трасеров на этом этапе позволило определить выход этих элементов в процессе двух операций: выщелачивания и центрифугирования. Высокие выходы свинца и урана, равные соответственно 100 и 98%, указывают на то, что оба элемента практически полностью переходят в раствор при выщелачивании их стандартным способом - 2 раза по 6 мл 1 н. HBr.

II аликвота непосредственно пропускалась через первую тefлоновую колонку с анионитом. Свинец поглощался смолой, а уран вместе с другими непоглощаемыми элементами попадал в вытекший из колонки с анионитом раствор. К этому раствору добавлялся трасер ^{235}U , что позволило определить, насколько полно уран проходит сквозь I тefлоновую колонку с анионитом. Выделение урана из раствора по одной из методик, описанных ниже, и его дальнейшее

Рис. 3. Поглощение свинца на Био-Рад 1x8 в зависимости от концентрации бромистоводородной кислоты.



определение показало, что выход урана на этом этапе достаточно высок и равен 84%.

Элюированный после поглощения свинец II аликвоты в свою очередь был разделен еще на две аликвоты: III и IV (рис. 4).

К III аликвоте был добавлен трасер ^{208}Pb , что после соответствующих стандартных процедур по дочистке свинца дало возможность определить в этой аликвоте содержание свинца и рассчитать его выход на пропускание через I тefлоновую колонку плюс выщелачивание. Он оказался равным 93%.

Пропускание IV аликвоты через вторую тefлоновую колонку и добавление трасера ^{208}Pb к элюированному после поглощения свинцу позволило определить его выход после всех этапов анализа. Он оказался равным 82%.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод, что для определения свинца в объектах с большим содержанием железа и большим солевым составом вполне пригоден метод проведения анализа в бромидной среде. Что же касается урана, то, как это было видно из предыдущей схемы (рис. 4), он выщелачивается и проходит через тefлоновую колонку с анионитом с весьма высокой степенью эффективности – 84%. Вытекший вместе с Fe^{+3} и большинством других катионов уран необходимо выделить в чистом виде. Главная трудность – отделение от Fe^{+3} , так как, согласно данным Самуэльсона (1966), Fe^{+3} и U^{+6} ведут себя аналогично при пропускании через анионит Д-1x8 как в солянокислой, так и азотнокислой средах (рис. 1, 2, 5). Существует несколько вариантов анионообменного разделения урана и железа.

I. Метод Тера и Вассербурга (Tera, Wasserburg, 1972) – восстановление Fe^{+3} до Fe^{+2} 5%-м раствором аскорбиновой кислоты в 4 н. HCl с последующим пропусканием через анионит и промыванием последнего 6 н. HCl ; Fe^{+2} в этих условиях не поглощается анионитом, уран же поглощается, после чего элюируется либо водой, либо 1 н. HCl .

II. Проведение анализа в азотнокислой среде (Tatsumoto, 1966). Уран и железо вводятся в колонку с анионитом в виде раствора азотной кислоты: железо при этом проходит, уран остается в колонке, после чего элюируется как обычно.

III. Метод Ардена, Гейла (Arden, Gale, 19746) – метод так называемой обратимой распределительной хроматографии, согласно которому уран вместе с железом пропускается в 5,5 н. азотнокислом растворе через колонку, заполненную смесью три-н-бутил фосфата с инертным микропористым тefлоновым порошком.

Т а б л и ц а 2

Выбор концентрации бромистоводородной кислоты для оптимального поглощения свинца на смоле Био-Рад 1x8

Концентрация HBr, н.	Pb, мкг/г		Выход Pb, %
	введено	получено	
0,6	12.1	12.15	100
1	8.48	8.10	96
2	9.58	6.31	66
3	8.83	1.32	15

Т а б л и ц а 3

Результаты определения выхода свинца при его поглощении из раствора бромистоводородной кислоты на смоле Био-Рад 1x8

Образец	Условия эксперимента	Взято Pb, мкг/г	Получено Pb, мкг/г	Выход Pb, %
Соль обычного свинца	Запуск и промывка 1 н. HBr, одна колонка	10.2	10.2	100
То же	Две тефлоновые колонки: 1 - запуск, промывка 1 н. HBr; 2 - запуск, промывка 0.5 н. HBr	4.32	4.22	98
Циркон	Выщелачивание, запуск 1 н. HBr, промывка 0.5 н. HBr, одна колонка	1.00	0.997	100 (только на выщелачивание)
То же	То же	0.068	0.062	91 (общий выход)

Железо вытекает из колонки, уран селективно поглощается три-н-бутилфосфатом, после чего элюируется, как в предыдущих двух методах.

Нами были проверены все три варианта. Для первых двух в качестве анионита применялась смола Д-1x8 с размерностью 200-400 меш в хлоридной форме. Использовались кварцевые колонки с внутренним диаметром 5 мм. Там, где это особо не оговаривается, высота столба смолы составляла 50 мм. Результаты представлены в табл. 4. Как это видно из таблицы, наиболее высокий процент выхода урана при его отделении от железа наблюдается при использовании три-н-бутилфосфата (ТБФ) - > 80% (табл. 4). Сочетание со сравнительной простотой и быстротой экспериментального исполнения

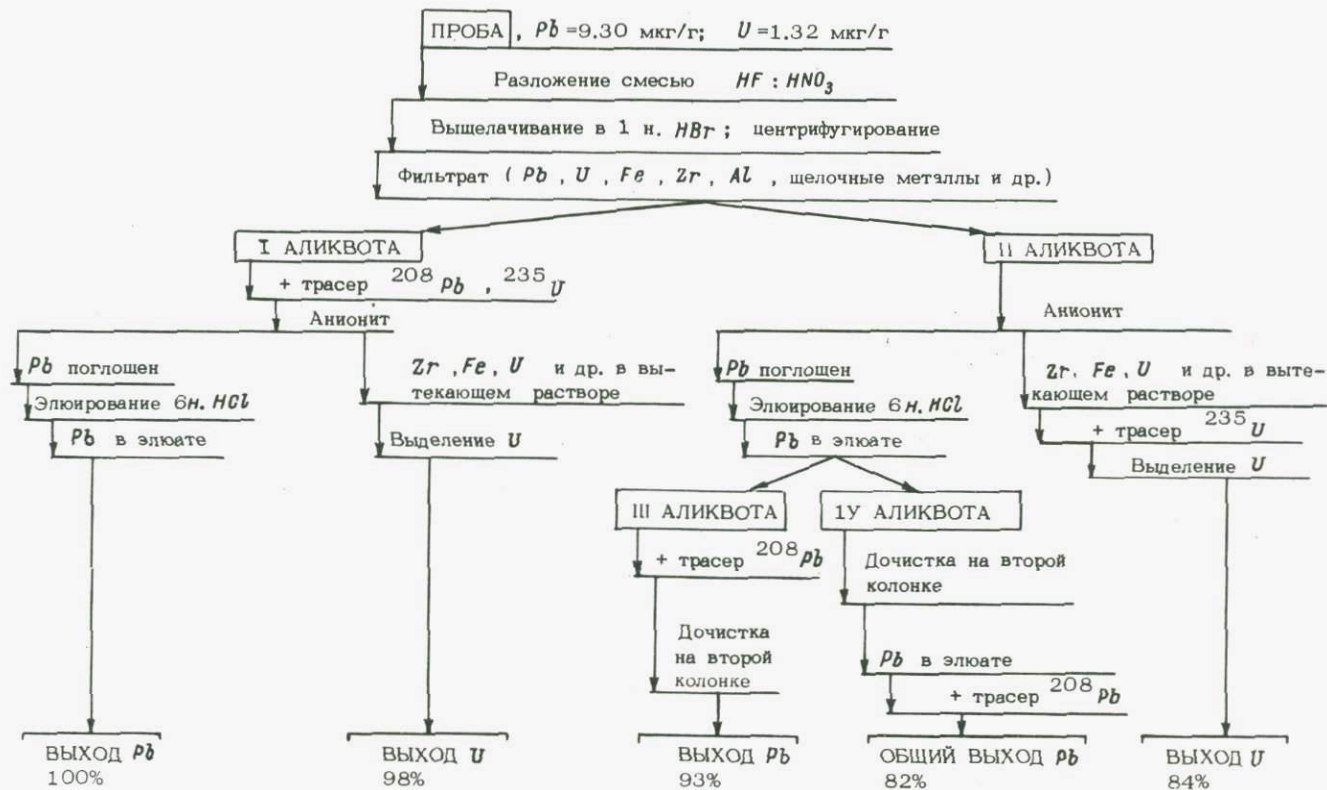
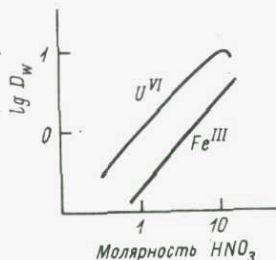


Рис. 4. Схема определения выходов свинца и урана на различных этапах проведения анализа.

Рис. 5. Весовые коэффициенты распределения урана и железа в азотной кислоте (Самуэльсон, 1966).



делает этот вариант весьма удобным для рутинных анализов. Еще более просто в выполнении отделение урана от железа в азотнокислой среде на Д-1х8, однако низкий выход урана (13%) для стандартной высоты столба анионита (табл. 4) заставляет относиться к этому варианту с большой осторожностью.

Знание всех цифр выхода как свинца, так и урана позволяет в дальнейшем исследователю самому выбирать наиболее подходящую для объекта методику. Для анализа цирконов с малыми навесками, небольшим содержанием железа, сравнительно большими концентрациями свинца и урана очень хорош метод Кроу. Для анализа образцов пород в целом, сфенов, кислотных вышелоков удобен бромистоводородный вариант выделения свинца и урана с окончанием для последнего либо в азотнокислой среде, либо с три-*n*-бутилфосфатом в зависимости от содержания урана и чувствительности имеющейся аппаратуры.

Т а б л и ц а 4

Результаты определения выхода урана при его отделении от железа различными ионообменными методами

Образец	Условия эксперимента	U, мкг/г		Выход, U, %
		введено	получено	
Раствор азотнокислого уранила	Смола Д-1х8, отделение от Fe^{+3} при помощи аскорбиновой кислоты	12.5	8.41	67
Циркон	То же	10.9	5.01	46
Раствор азотнокислого уранила	Смола Д-1х8, запуск в 7н. HNO_3 , $h = 40$ мм	10.6	1.38	13
	То же, только $h = 80$ мм	11.6	6.22	54
	ТБФ, запуск в 5.5н. HNO_3 , одна колонка	14.4	13.9	96
	То же, только две последовательные колонки	12.7	9.76	77

Л и т е р а т у р а

С а м у э л ь с о н О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. Л., 1966. 416 с.

A r d e n J.W., G a l e N.H. New electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates. - Anal. Chem., 1974a, vol.46, N 1, p.2-17.

A r d e n J.W., G a l e N.H. Separation of trace amounts of uranium and thorium and their determination by mass-spectrometric isotope dilution. - Anal. Chem., 1974b, vol.46, N 6, p.687-691.

K r o g h T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, vol.37, N 3, p.435-494.

M a n h e s G., M i n s t e r J.E., A l l e g r e C.J. Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Severin amphoterite: consequences for early solar system chronology. - Earth Planet. Sci. Lett., 1978, vol.39, N 1, p.14-24.

T a t s u m o t o M. Isotopic composition of lead in volcanic rocks from Hawaii, Iwo Jima and Japan. - J. Geophys. Res., 1966, vol.71, N 6, p.1721-1734.

К.И.Л о х о в

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ МЕТОДОМ ФЛЮИДНОГО АНАЛИЗА

В в е д е н и е. При изучении процессов гидротермального минералообразования дискуссионными и часто не до конца решенными остаются такие вопросы, как источник энергии и вещества при гидротермальном процессе, химический состав и динамика гидротерм в зависимости от конкретных геологических условий. Интересным объектом в гидротермальных минералах являются газовой-жидкие включения (ГЖВ), содержащие реликты минералообразующих сред, и, следовательно, несущие информацию как о P-T условиях минералообразования, так и о составе и источнике вещества гидротерм. И если методика определения температуры и давления минералообразующих сред по ГЖВ детально разработана и широко используется, то исследования состава ГЖВ только начинают входить в практику геологических работ.

Для исследования летучих, содержащихся в ГЖВ, в настоящее время целесообразно применять две, хорошо разработанные в различных отраслях науки и техники методики: газохроматографическую и масс-спектрометрическую или их комбинацию при наличии соответствующей аппаратуры. Наибольшее количество работ по флюидному

анализу горных пород и минералов (в частности, и по анализу содержащего ГЖВ) выполнено с применением методики газовой хроматографии (Элисон, Александрова, 1971; Миронова и др., 1973; Шкапура, 1977; Моисеенко, Малахов, 1979, и др.). Использование этой методики связано с ее очевидными достоинствами, а именно: относительной простотой оборудования и возможностью разделения газовых смесей сложного состава, однако серьезные недостатки газовой хроматографии: невозможность одновременного анализа многих разнородных компонентов газовой смеси, низкая чувствительность и ограниченная точность анализа снижают возможности ее применения.

Масс-спектрометры для анализа летучих в минералах и горных породах применяются значительно реже. Чаще всего для этих целей предпринимаются попытки применить изотопные газовые приборы (Калужный и др., 1974; Меленевский, Никитина, 1981). Однако они предназначены для решения специфического узкого круга задач изотопного анализа и не позволяют реализовать все преимущества масс-спектрометрической методики. Опыт применения специализированных химических масс-спектрометров, как правило, динамического типа для этих и сходных задач весьма ограничен (Прасолов и др., 1980; Fowkes, Parkinson, 1972; Muenow, 1973; Lium, Muenow, 1975; Byers e.a., 1983), однако показывает, что достигается как минимум на порядок более высокая чувствительность, чем при использовании хроматографов, повышается точность анализа. Отличительным свойством этих приборов является их универсальность и высокое быстродействие, что позволяет изучать динамику газовой выделенности из горных пород и минералов.

Несмотря на целый ряд преимуществ, применение масс-спектрометров сдерживается целым рядом методических трудностей, основные из которых следующие:

1) сложность количественного анализа на приборах с низким разрешением газов с близкими массами, например N_2 и CO ($m=28$); CO_2 и N_2O ($m=44$) и т.д.;

2) трудность количественного анализа малолетучих и легко сорбирующихся в вакууме соединений, таких как H_2O , тяжелые углеводороды;

3) трудность получения низких фонов по анализируемым газам в вакуумной системе, т.е. чувствительность метода определяется не чувствительностью самого прибора, а качеством вакуумной системы;

4) ухудшение параметров прибора (разрешения, чувствительности) при высоких давлениях анализируемой газовой смеси в камере масс-спектрометра.

Основные пути преодоления этих трудностей могут быть следующими.

1. Количественный анализ газов с близкими массами по осколочным ионам, возникающим при ионизации газов в ионном источнике с электронным ударом, например при ионизации N_2 , кроме ионов N_2^+ ($m/e=28$), образуется около 7,6% осколочных и дважды ионизированных ионов с $m/e=14$ (N_2^{++} ; N^+), а при ионизации CO ,

кроме ионов CO^+ ($m/e=28$), образуется до 3.7% осколочных ионов с $m/e=12$ (C^+). Учитывая эти осколочные ионы, можно рассчитать относительные количества CO и N_2 в смеси (Сверхвысокий вакуум..., 1976).

2. Количественный анализ паров H_2O возможен при применении полностью прогреваемой до $100-110^\circ C$ вакуумной системы прибора по методике, применяемой в газовой хроматографии, состоящей в переводе воды в ацетилен при реакции с карбидом кальция, с последующим количественным анализом ацетилена (Шкапура, 1977).

3. Низкие фоны вакуумной системы могут быть достигнуты применением совместно с диффузионными вакуумными насосами более совершенных магнитоионизационных, орбитронных и турбомолекулярных насосов.

4. Применение квадрупольных и монополюсных масс-спектрометров обеспечивает большой динамический диапазон по давлению. Эти приборы удовлетворительно работают при высоких давлениях в рабочем объеме, достигающих $10^{-3}-10^{-2}$ Па, при пороге чувствительности 10^{-9} Па по отдельным компонентам.

Учитывая вышеизложенное, применение динамических масс-спектрометров для флюидного анализа горных пород и минералов представляется перспективным, однако многие аспекты этой методики нуждаются в разработке. Отработку возможных вариантов методик желательно проводить на возможно более простых и хорошо изученных геологически природных объектах. Вполне подходящими для этих целей являются месторождения и рудопроявления горного хрусталя гидротермального типа, имеющие более чем полувековую историю изучения.

Объектом исследования служили первичные и первично-вторичные ГЖВ в кристаллах кварца различных генераций из рудопроявлений горного хрусталя Приполярного Урала (Буканов, 1974). Выбор этого минерала не случаен. Согласно специально проведенным исследованиям, ГЖВ в кварце обладают наилучшей сохранныостью: потерей летучих компонентов включений за счет объемной диффузии в структуру минерала в геологическом масштабе времени при температурах ниже $100^\circ C$ можно пренебречь (Меленевский, Никитина, 1981); реакции газов включений с минералом-хозяином исключаются; включения в достаточно крупных кристаллах не декрепетируют при перегреве до $100^\circ C$ (Долгов, 1982).

Приполярный Урал представляет собой сложно построенный мегаблок (складчато-глыбовое сооружение), ограниченный на севере Кожимским поперечным разломом северо-западного простирания, на юге - разломом того же направления. На его территории выделяется ряд структурно-формационных комплексов пород (Белякова, 1972): ниже-среднепротерозойский, ниже-среднерифейский, верхнерифейских и нижнепалеозойский. В пределах мегаблока наряду с поперечной зональностью меридионального и северо-восточного простирания прослеживаются и продольная зональность, которая определяется региональными разломами второго порядка. Тектони-

ническими ядрами отдельных блоков иногда являются структуры центрального типа (древние гранито-гнейсовые купола, вулканотектонические постройки). В пределах тектонических ядер блоков также широко проявлена дизъюнктивная тектоника. Породы района неоднократно метаморфизованы: древние гранито-гнейсовые купола — в условиях амфиболитовой-эпидот-амфиболитовой фаций (Хобензская купольная структура), которые впоследствии испытали диафторез в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма. На остальной части территории породы регионально метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации, кроме самых верхних горизонтов нижнепалеозойского структурно-формационного комплекса. Этот метаморфизм, так же как и хрусталеносную минерализацию, обычно связывают с герцинским орогенезом.

Интрузивные породы пользуются широким распространением. Встречаются породы от ультраосновного до кислого состава, выделяется ряд формаций магматических пород (Голдин, 1967): среднерифейская гранитная формация, позднерифейская габбро-тоналит-гранодиоритовая формация, венд-кембрийская и нижнепалеозойская гранитные формации.

Многочисленные исследования, посвященные условиям образования и генезису горного хрусталя Приполярного Урала (Карякин, Смирнова, 1967; Буканов, 1974, и др.), показывают, что хрусталеносная минерализация сформировалась в несколько этапов, основные из которых — этап формирования кварцевых жил и этап формирования хрустальных гнезд и связанных с ними окологнездовых метасоматитов, которые проходили в обстановке растяжения участков земной коры на фоне отдельных импульсов сжатия. Это привело к тому, что процесс образования собственно хрустальных гнезд протекал в несколько стадий, каждой из которых соответствует определенная генерация кристаллов кварца. Всего выделяется четыре генерации.

DI — кристаллы дымчатой окраски с большим количеством первичных трехфазных ($H_2O + CO_2 + \text{газ}$) ГЖВ по границам мозаичных блоков, температура гомогенизации этих включений $T_{\text{гом}} = 350^\circ\text{C}$;

DIИ — кристаллы дымчатой окраски с двухфазными ($H_2O + \text{газ}$) первичными включениями с $T_{\text{гом}} = 240^\circ\text{C}$; CI — цитриновые кристаллы с редкими первичными двухфазными включениями с $T_{\text{гом}} = 200^\circ\text{C}$; A — аметисты с большим количеством первичных двухфазных включений с $T_{\text{гом}} = 160-180^\circ\text{C}$. Работы по минералогическому картированию позволили определить следующие основные особенности хрусталеносной минерализации:

1) хрусталепроявления расположены в породах различной степени метаморфизма: от практически неметаморфизованных разностей (песчаники и кварциты нижнего ордовика) до претерпевших метаморфизм в условиях эпидот-амфиболитовой фации (сланцы и амфиболиты раннего-среднего протерозоя); в последнем случае гидротермальная минерализация наложена на более раннюю метаморфогенную;

2) четкий контроль гидротермальной хрустальной минерализации разрывной тектоникой и отсутствие такового в случае ранней метаморфогенной;

3) отсутствие влияния состава вмещающих пород на состав окологнездовых метасоматитов и гнездовых минералов в гнездах, сформировавшихся в динамических условиях (зонах разломов);

4) наличие в гнездах минералов гидротермального происхождения (козалиит, шеелит);

5) следы проявления внутрирудной тектоники в хрустальных гнездах, выражающиеся в контрастной зональной окраске кристаллов, чередованием периодов их роста, растворения и регенерации (это в основном относится к взаимоотношениям кристаллов генераций Д1 и Ц);

6) большой температурный интервал формирования кристаллов кварца ($140-350^{\circ}\text{C}$);

7) образование гидротермальных минералов в течение трех стадий, последовательно сменяющих друг друга во времени, на фоне постепенного понижения температуры и других свойств гидротерм, что проявилось в уменьшении щелочности растворов и как следствие в характере окологнездовых метасоматитов.

М е т о д и к а. Подготовка коллекции кварцев для химических и изотопных анализов состояла в следующем.

1. Выбирались описанные ранее минералогически кристаллы кварца, наиболее характерные для участка, при этом предпочтение отдавалось тем поликристаллам, в которых можно было наблюдать непосредственные взаимоотношения различных генераций, т.е. обрастание кристаллов ранних генераций поздними.

2. Из зонального поликристалла выпиливалась пластинка толщиной 5-6 мм, так чтобы в нее попали все генерации кварца, и шлифовалась. Эта пластинка подвергалась микроскопическому изучению с целью найти в ней области, соответствующие различным генерациям кварца, наиболее обогащенные первичными ГЖВ.

Следует отметить, что не всегда удавалось найти в кристаллах области с достаточным количеством первичных ГЖВ. В этом случае приходилось поступать следующим образом: выбиралась зона с первично-вторичными ГЖВ, которых обычно достаточно много и состав газов в них отождествляется с таковым в первичных включениях обрастающего кристалла последующей генерации. Это положение справедливо тогда, когда залеченная трещина в кварце ранней генерации не выходит за пределы обрастающего его кристалла поздней генерации.

3. Из отмеченных при микроскопическом изучении участков выпиливались кусочки пластины размером от 4 x 4 до 10 x 10 мм.

Химический анализ газов во включениях был выполнен на установке, созданной в лаборатории изотопной геохимии ВНИГРИ, на базе омегатронного масс-спектрометра ИПДО-2А, снабженного высоковакуумной системой и вакуумным истирателем пробы. Результаты испытаний этой установки (Прасолов и др., 1980) показали, что на ней возможно одновременно количественно анализировать следующие компоненты газовой смеси: He , CH_4 , CO_2 , N_2 , Ar , C_2H_6 , O_2 , а также суммы тяжелых углеводородов ($\Sigma \text{т.у.}$)

с массовыми числами не более 100. Порог чувствительности по отдельным компонентам 0.01%, сходимость показаний с данными хроматографических анализов 1.5-8%, минимальное количество анализируемого газа 10^{-3} нсм³. Особенности конструкции вакуумного истритателя пробы и методика выделения газов на нем описаны ранее (Прасолов, 1972).

Данная установка не позволяет количественно анализировать H_2O в ГЖВ. Поскольку прогрев всей системы не предусмотрен, то чтобы избежать высокого фона H_2O и ухудшения работы омегаatronного датчика вследствие недостаточного вакуума, к вакуумной системе прибора подключена специальная ловушка для паров воды. Несмотря на эту меру, сигнал от паров воды ($m/e = 17, 18$) был наибольшим как в фоновых спектрах, так и в массспектрах анализировавшихся проб.

Холостные опыты, проведенные на установке, показали, что при типовой настройке источника ионов прибора (ток эмиссии 1 мА, ионизирующее напряжение 70 В), ионные токи от фоновых компонент составляли в среднем: $0.35 \cdot 10^{-11}$ А для $N_2^+ + CO^+$; $0.25 \cdot 10^{-11}$ А для CO_2 ; $0.3 \cdot 10^{-11}$ А для Hg^+ ; $0.2 \cdot 10^{-11}$ А для Hg^{++} ; $0.02 \cdot 10^{-11}$ А для CH_4^+ ; $2 \cdot 10^{-11}$ А для H_2O^+ и $(1 - 15) \cdot 10^{-11}$ А для H_2^+ .

Количество водорода в системе очень сильно зависит от времени и интенсивности работы вакуумного истритателя, этот газ выделяется при трении стальных деталей в вакууме, а поскольку в точности воспроизвести режим истрация пробы от опыта к опыту невозможно, то соответственно и фон H_2 не поддается учету, что приводит к невозможности его определения при выделении содержимого ГЖВ методом растирания в вакууме.

Перед анализом очередной пробы, предварительно обезгаженной при прогрева в течение 1.5-2 ч, прибор настраивался по максимуму чувствительности по фоновому N_2 , затем переводился в режим циклической линейной развертки с периодом 100 с, регистрировались ионные токи отдельных компонент с m/e от 2 до 100 и записывались результаты на ленту самопишущего потенциометра КСП-4. Частоты колебаний электрического поля прибора, однозначно соответствующие массовым числам анализируемых газов, контролировались по частотомеру 43-34. После записи фоновых масс-спектров проба растиралась в вакуумном истрителе, и в установившемся режиме напуска газовой смеси в прибор производилась запись нескольких масс-спектров газов, выделенных из пробы. Падение напуска учитывалось методом линейной интерполяции (графически). Ионные токи от отдельных анализируемых компонент как минимум на порядок превышали фоновые значения, т.е. составляли $n \cdot 10^{-10}$ А.

Основными компонентами газовой составляющей ГЖВ оказались CO_2 и N_2 , в ряде случаев CH_4 и более тяжелые углеводороды. Остальные газы присутствуют в количестве менее 0.01% по объему, кроме водорода, которого менее 0.1%. Содержание газов рассчитано с учетом относительной чувствительности омегаatronа по различным газам (Сверхвысокий вакуум..., 1976). Разделение CO и N_2 осуществлялось по методике осколочных ионов, для чего была про-

изведена калибровка источника ионов данного омега-трона напуском атмосферного азота. Количество осколочных и дважды ионизированных ионов с $m/e=14$ составляло в среднем 7–8% от объема иона в камере прибора. В качестве расчетного было принято табличное значение 7.6% (Сверхвысокий вакуум..., 1976). Количество CO, с другой стороны, рассчитывалось по осколочным ионам с $m/e=12$, с учетом вклада осколочных ионов от CO₂. По количеству ионов с $m/e=15$ рассчитывалось содержание СН₄ и соответственно его вклад в $m/e=12,14$. Количество осколочных ионов, возникающих при ионизации соответствующих газов, с погрешностью в 10–15% соответствовало табличным. Расчеты показали отсутствие измеримых количеств CO во всех пробах. Поскольку табличные значения относительных количеств осколочных ионов от N₂ и CO совпали с экспериментальными с погрешностью в 10%, то соответственно можно допустить, что количество CO менее 10% от N₂, а поскольку содержание азота во включениях всех, за исключением Д-33, проб менее 50% (см. табл. 1), то количество CO в газах ГЖВ кварцев менее 5%.

В ряде случаев, при относительно небольшом объеме выделенных из пробы газов, отмечалось несколько более интенсивное падение напуска по CO₂, чем по N₂. Это явление объяснимо преимущественной сорбцией углекислоты на активной поверхности свежерастертого минерала в вакууме (Икорский, Евещкая, 1974; Barker, Torkelson, 1975), что заставляет задуматься о применимости методики выделения газов из минералов дроблением в вакууме, особенно при малом газосодержании исследуемого объекта.

С целью количественной оценки роли поверхностных вод в гидротермальном процессе в пяти образцах кварцев был определен изотопный состав аргона в газах включений и по отношению $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ рассчитано количество аргона воздушного происхождения (% Ar_{возд}). Для этого по описанной выше методике были подготовлены три пробы кварца из одного наиболее типичного рудопоявления с непосредственными взаимоотношениями трех генераций: X-1 (Д1); X-2(Ц); X-3(А). Кроме того, из двух других рудопоявлений были отобраны наиболее характерные пробы из кристаллов ранних генераций Ж 1672 (Д11) и Д-33 (Д1).

Методика изучения изотопов благородных газов в ГЖВ различных минералов детально разработана (Прасолов, Толстихин, 1971; Прасолов, 1972). В данной работе анализы проведены на установке для изучения изотопного состава аргона, созданной на базе масс-спектрометра МИ 1330 и эксплуатируемой в течение ряда лет в ИГД АН СССР (Друбецкой, Спринсон, 1982). Выделение газов из ГЖВ кварцев осуществлялось методом декрипитации, при прогреве образцов в вакуумной печи до температур 350–400°C. Подъем температуры прекращался в момент резкого падения вакуума в системе, т.е. при декрипитации подавляющего количества ГЖВ.

Результаты: Данные химического анализа газов из ГЖВ кварцев ряда хрусталепооявлений Приполярного Урала приведены в табл. 1. В примечаниях оговорены наиболее характерные черты условий залегания рудопоявлений или отдельных хрусталеносных гнезд. Эти же результаты представлены на рис. 1, где для проб из крист-

Т а б л и ц а 1

Химический состав газов из ГЖВ кварцев из рудопоявлений
горного хрусталя Приполярного Урала

Номер образца	Генерация кристалла	Количество газа, об.%			CO ₂ /N ₂	Вмещающие породы
		CO ₂	N ₂	CH ₄		
X-1	Д1	66,8	33,2	-	2,0	Сланцы в зоне разлома
X-2	Ц	76,9	23,1	-	3,3	То же
X-3	А	83,5	16,5	-	5,1	"
Ж 1672	ДП	74,2	25,8	-	2,9	Кварциты в зоне разлома
Ж1873/1	ДП	74,0	26,0	-	2,8	Кварциты
Ж1873/2	Ц	76,6	23,1	0,5	3,3	"
Ж 9	ДП	71,9	28,1	-	2,6	"
Ж 920/1	Ц	57,4	42,6	-	1,4	Кварциты на контакте с гранитами
ВК	Д1	69,1	30,9	-	2,2	Амфиболиты
К-6	Д1	68,9	31,1	-	2,2	Сланцы на контакте с гранитами
Е-4	ДП	72,8	27,2	-	2,7	Кварциты, сланцы, гравеллиты
П-1	ДП	79,5	20,5	-	3,9	То же
П-2	А	84,0	16,0	-	5,3	"
КО-1	Д1	85,3	14,7	-	5,8	Амфиболиты в зоне мощ- ного разлома
СЮ-44	Ц	88,4	11,6	-	7,6	Граниты в зоне мощного разлома
СТ-9	ДП	78,2	21,8	-	3,6	Кварциты в зоне мощно- го разлома
Г151/1	ДП	62,3	37,7	-	1,7	Граниты
Г151/2	Ц	49,6	50,4	-	1,0	"
РК	А	6,1	16,5	77,4	0,34	Осадочные толщи с битуминозными породами
Д-33	Д1	0,0	99,5	0,5	0,0	Сланцы, граниты
Ж1818	ДП	78,8	21,2	-	3,7	Кварциты

П р и м е ч а н и е. Для обр. РК в числителе приведено значение отношения CO_2/N_2 , в знаменателе - $CO_2 + CH_4 + \sum T. y / N_2$

таллов с непосредственными взаимоотношениями различных генера-
ций кварца намечены линии эволюции состава газовой составляющей ГЖВ.

Несмотря на большой разброс величины отношения CO_2/N_2 для
кристаллов всех генераций кварца, что является следствием разно-
образия условий формирования различных рудопоявлений или отдель-
ных хрустальных гнезд в пределах одного рудопоявления, в целом
видно увеличение отношения CO_2/N_2 от ранних генераций кварца к
поздним, особенно заметное для кристаллов заключительных стадий
минералообразования. Исключения составляют обр. Г154/1 и Г151/2,
отобранные из рудопоявления, залегающего в гранитоидном масси-
ве, обр. Ж 920/1 из хрустального гнезда, залегающего на контакте
с гранитами, и самого необычного обр. Д-33, имеющего практически
один лишь азот во включениях, из рудопоявления с метаморфогенной
минерализацией, залегающего в гранитизированных сланцах. Значения
отношения CO_2/N_2 значительно большие, чем средние для кристал-
лов соответствующих генераций, имеют обр. КО-1 и СЮ-44 из рудо-

Т а б л и ц а 2

Изотопный состав аргона из включений кварцев
рудопроявлений горного хрусталя Приполярного Урала

Номер образца	Генерация кристаллов	CO_2/N_2	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	% $\text{Ar}_{\text{возд}}$
X-3	A	5.1	393.6	75
X-2	Ц	3.3	662.5	45
X-1	ДI	2.0	3476.8	8
Ж 1672	ДII	3.0	5318.1	5.6
Д-33	ДI	0.0	>12000	<2.5

проявлений, залегающих в зонах мощных разломов. Обр. РК аметистовой стадии минералообразования отобран из хрусталепроявления, „отскакивающего” по крупному поперечному разлому в пределы Русской платформы и залегающего в осадочных толщах перми, содержащих битуминозные породы. Отношение CO_2/N_2 в этом аметисте падает до 0.34, однако $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \sum \text{т.у.}/\text{N}_2 = 5.1$, т.е. такое же, как и величина отношения CO_2/N_2 других аметистов.

Результаты изотопных анализов аргона в газах включений кварцев различных генераций представлены в табл. 2. На рис. 2 для этих проб построена зависимость величины отношения CO_2/N_2 от количества аргона воздушного происхождения в газах включений. Отмечается увеличение величины CO_2/N_2 с ростом количества аргона воздушного происхождения. На этом графике выделена область

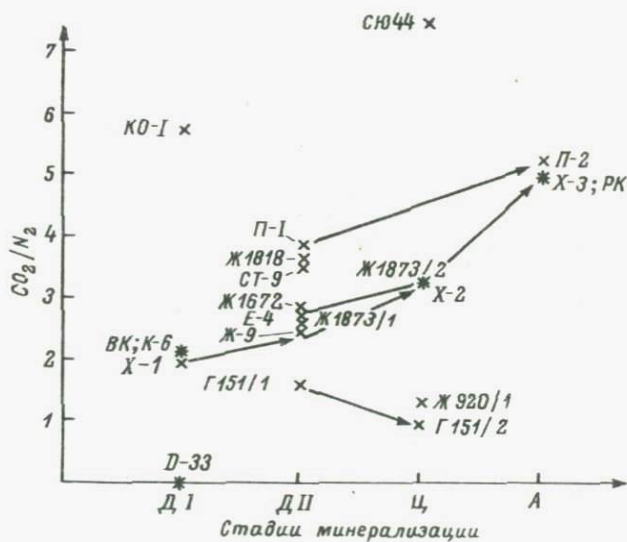
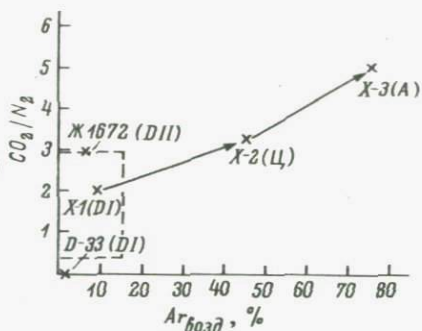


Рис. 1. Зависимость величины отношения CO_2/N_2 от стадий минерализации кварца.

Рис. 2. Зависимость величины отношения CO_2/N_2 от количества $\text{Ar}_{\text{возд}}$ в газах включений.



со значениями CO_2/N_2 и $\% \text{Ar}_{\text{возд}}$,

характерная для кварцевых жил метаморфических комплексов. Изучение метаморфических пород различных регионов показывает, что количество аргона воздушного происхождения в ГЖВ различных минералов этих пород не превышает 10–15%,

более того, во включениях часто присутствует избыточный радиогенный аргон (Прасолов, 1972; Овчинников и др., 1981). Исследования газов кварцевых жил из комплексов пород, метаморфизованных в условиях от зеленосланцевой до амфиболитовой фаций регионально метаморфизма, показывают, что соотношение CO_2/N_2 варьирует во всех случаях от 0.4 до 2.8 (флюидный режим..., 1980).

О с у ж д е н и е. На основании полученных данных можно предполагать, что кристаллы ранних генераций ДI и ДII сформировались в сходных условиях. Геохимические характеристики газов, содержащихся в ГЖВ этих кристаллов, сходны и приближаются к таковым, характерным для кварцевых жил метаморфических толщ низких–средних ступеней метаморфизма. В ГЖВ пробы Д–33, самой ранней генерации кварца, по-видимому, присутствует избыточный радиогенный аргон. Это привело к резкому увеличению изотопного отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, что также характерно для регионально метаморфизованных пород.

Микроскопические исследования (см. ранее) показали, что в кварцах самой ранней генерации присутствуют трехфазные ГЖВ с жидкой углекислотой в отличие от двухфазных (H_2O + газ) включений кварцев поздних генераций. На основе этих качественных данных можно утверждать, что водно–углекислотный минералообразующий флюид ранних стадий сменился существенно водным в более поздние стадии минералообразования. Резкое последовательное увеличение количества аргона воздушного происхождения в газах ГЖВ кристаллов поздних генераций (Ц и А) позволяет говорить о том, что закрытая на ранних стадиях относительно поверхностных вод гидротермально–метаморфическая система становится все более открытой по отношению к ним на поздних стадиях минералообразования. Этим и объясняется изменение химизма гидротерм.

В свете полученных данных схема хрусталеобразования представляется следующей: кристаллы ранней генерации ДI образуются на регрессивной стадии метаморфизма эпидот–амфиболитовой или зеленосланцевой фаций, на фоне падения температуры и пластичности пород в гнездах, приуроченных к син– и позднеспадчатым структурным элементам, непосредственно после этапа формирования кварцевых жил. Минералообразующая среда – типичный метаморфи–

ческий водно-углекислотный флюид, выщелачивающий кремнекислоту, необходимую для хрусталеобразования, из пород, непосредственно прилегающих к хрусталоносным полостям, т.е. окологнездовые изменения пород на этой стадии носят аутометаморфический характер. Падение температуры приводит к дальнейшему уменьшению пластичности пород, начинают проявляться дизъюнктивные нарушения, к которым приурочены хрустальные гнезда с кристаллами генерации ДП.

Дальнейшее падение температуры привело к развитию широкомащтабной дизъюнктивной тектоники, в результате чего метаморфическая система становится открытой по отношению к поверхностным водам, имеющим низкую температуру и обогащенным CO_2 . Поверхностные воды – пластовые воды выщележащих неметаморфизованных толщ (а возможно, и метеорные воды по крупным разломам) – получили возможность поступать по разрывным нарушениям в нижние горизонты, где происходило их смешение с метаморфическим флюидом и генерировались минералообразующие флюиды с параметрами типичных гидротерм, благодаря которым образовывались кристаллы цитриновой генерации, а при большем участии поверхностных вод – аметистовой.

Таким образом, большая часть H_2O и CO_2 минералообразующего флюида, выщелачивавшего кремнезем из вмещающих хрусталоносные полости пород и доставлявшего кремнезем к растущим кристаллам, имеет не глубинное, а поверхностное происхождение. Это положение подтверждается и химическим составом газов включений кварца РК аметистовой генерации. Действительно, исходя из настоящих построений, нет ничего удивительного в том, что во включениях аметистов этого хрусталепроявления, залегающего в осадочных толщах, содержащих битуминозные породы, преобладает метан и более тяжелые углеводороды.

Частые случаи чередования в кристаллах кварца зон, соответствующих генерациям ДП и Ц, большой разброс величины отношения CO_2/N_2 для кристаллов обеих генераций позволяют говорить о том, что метаморфическая система начала открываться по отношению к поверхностным водам на заключительных этапах стадии формирования кристаллов кварца генерации ДП. Тектонические подвижки пород по разломам приводили к временным нарушениям глубинной циркуляции поверхностных вод, и процесс открытия метаморфической системы не был одноактным.

Существенно меньшие, чем средние, для данной генерации кристаллов кварца значения величины отношения CO_2/N_2 в обр. Г 151/1, Г 151/2 и Ж 920/1, по-видимому, объясняются тем, что хрустальные гнезда, откуда были отобраны эти образцы, залегают в гранитоидных массивах, слабо нарушенных тектонически, или на контакте с ними, вследствие чего обогащенные CO_2 поверхностные воды имели ограниченный доступ к хрусталоносным полостям, а присутствующая в минералообразующем флюиде углекислота преимущественно связывалась кальцием, высвободившимся при разложении плагиоклазов, и отлагалась в хрусталоносных полостях в виде карбонатов.

Большие, чем средние, для кристаллов кварца данной генерации значения CO_2/N_2 в обр. КО-1 и СЮ-44, вероятно, объясняются тем, что хрустальные гнезда, откуда были отобраны эти образцы, залегают в зонах мощных разломов и были нарушены тектонически. Возникшая в кристаллах трещиноватость была залечена минералообразующим флюидом поздних стадий с захватом части этого флюида в ГЖВ. Однозначно этот вопрос может быть решен только исследованием изотопного состава аргона в газах включений и более тщательным микроскопическим исследованием образца.

Разработанная схема хрусталеобразования на Приполярном Урале не согласуется с более ранними традиционными представлениями, согласно которым источником гидротерм являлся остывающий на глубине магматический очаг (Карякин, Смирнов, 1987; Буканов, 1974, и др.) и эволюция параметров гидротерм определялась падением его температуры. Данная схема предполагает единственную систему энергии для минералообразования – метаморфическую систему, а источник вещества гидротерм – двойкий: с одной стороны, метаморфический флюид со средними параметрами $T < 350^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 0 - 3$, $2 - 10\% \text{Ar}_{\text{возд}}$, с другой – поверхностные воды с $T < 100^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{N}_2 > 10$, $100\% \text{Ar}_{\text{возд}}$.

В ы в о д ы

1. Рудопроявления горного хрусталя Приполярного Урала имеют гидротермально-метаморфический генезис при широком участии поверхностных вод в гидротермальном процессе на поздних стадиях минералообразования.

2. Флюидный анализ различных природных систем целесообразно ограничивать одними лишь исследованиями химического состава газов в горных породах и минералах. Основную генетическую информацию дают изотопные исследования, прежде всего благородных газов.

3. Анализ химического состава газов, содержащихся в горных породах и минералах, целесообразно проводить по масс-спектрометрической методике, имеющей наибольшую универсальность при высокой чувствительности и точности. Наиболее перспективны для этих целей динамические масс-спектрометры – быстродействующие, простые и надежные в эксплуатации приборы.

4. Методику разделения газов с близкими массами на приборах с низким разрешением по осколочным ионам необходимо усовершенствовать с целью повышения порога чувствительности по анализируемым компонентам.

5. Методику одновременного количественного анализа на масс-спектрометрах газов и воды, содержащихся в природных объектах, необходимо разрабатывать не только для качественного, но и для количественного петрологического и минералогического моделирования.

Б е л я к о в а Л.Т. Геосинклинальный рифей севера Урала. Автореф. канд. дис. М., 1972. 26 с.

Б у к а н о в В.В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л., 1974. 211 с.

Г о л д и н Б.А., Ф и ш м а н М.В. Интрузивные комплексы центральной части Ляпинского антиклинория. М.; Л., 1967. 211 с.

Д о л г о в Ю.А. Проблема герметичности включений в кристаллах. — В кн.: Использование методов термобаро-геохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982. с.119–126.

Д р у б е ц к о й Е.Р., С п р и н ц с о н В.Д. Новый комплекс аппаратуры для изотопного анализа аргона. — В кн.: Методические проблемы ядерной геологии. Л., 1982. с.121–130.

И к о р с к и й С.В., Е в е ц к а я Е.А. О сорбции CO_2 при извлечении газов из горных пород и минералов в вакуумной мельнице. — Геохимия, 1974, № 6, с.1712.

К а л о ж н ы й Вл.А., С в о р е н ь И.Н., П л а т о н о в а Э.Л. Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического химического анализа). — ДАН СССР, 1974, т.219, № 4, с.973–976.

К а р я к и н А.Е., С м и р н о в а В.А. Структуры хрусталоносных полей. Под ред. А.С.Гудкова. М., 1967. 240 с.

М е л е н е в с к и й В.Н., Н и к и т и н а Е.И. Исследование процессов газозыделения из природного кварца. — Изв. АН СССР. Сер. геол., № 9, 1981, с.81–92.

М и р о н о в а О.Ф., Н а у м о в Г.Б., Ф р о л о в Е.В. Хроматографическое определение концентрации газов во включениях минералообразующих сред. — Геохимия, 1973, № 10, с.1514–1518.

М о и с е е н к о В.Г., М а л а х о в В.В. Физико-химические условия эндогенного минералообразования. М., 1979. 200 с.

О в ч и н н и к о в Л.Н., С т е п а н о в А.И., В о р о н о в с к и й С.Н. О причинах искажения калий-аргоновых дат. — В кн.: Проблемы геохронологии и изотопной геологии. М., 1981, с.3–32.

П р а с о л о в Э.М., Т о л с т и х и н И.Н. Методика изучения изотопов благородных газов из микровключений в горных породах и минералах. — Тр. ВНИИСИМС, 1971, т.14, с.86–98.

П р а с о л о в Э.М. Распространенность и происхождение изотопов гелия и аргона в микровключениях в минералах: Автореф. канд. дис. Л., 1972. 24 с.

П р а с о л о в Э.М., М а л ы г и н Н.А., С у б б о т и н Е.С., Л о б к о в В.А. Масс-спектральный химический анализ микроколичеств природных газов. — В кн.: Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод. Л., 1980 с.193–202.

С в е р х в ы с о к и й в а к у у м в радиационно-физическом аппаратостроении. М., 1976. 288 с.

Ф л ю и д н ы й р е ж и м метаморфизма/ Ф.А. Летников, В.А. Глебовицкий, И.С.Седова и др. Новосибирск, 1980. 192 с.

Шкапура Т.А. К методике газохроматографического анализа воды и газов в минералах и горных породах. - В кн.: Физические и химические методы исследования горных пород и минералов. Иркутск, 1977, с.4-12.

Элисон М.М., Александрова Э.С. Исследование состава газов во включениях в малых образцах минералов и горных пород с применением газовой хроматографии. - Тр. ВНИИСИМС, т.14, 1971, с.84-86.

Barker C., Torkelson B.E. Gas adsorption on crushed quartz and basalt. - Geochim. Cosmochim. Acta., 1975, vol.39, N 2, p.212-218.

Byers Ch.D., Muenow D.W., Carica O. Volatiles in basalts and andesites from the Galapagos spreading center, 85° to 86° W. - Geochim. Cosmochim. Acta., 1983, vol.47, N 9, p.1551-1559.

Fowkes A.J., Parkinson R.T. The analysis of gaseous inclusions in glass using a quadrupole mass-spectrometer. - Glass Technol., 1972, vol.13, N 4, p.126-132.

Liu W.K., Muenow D.W. A control and data acquisition system for high temperature knudsen cell quadrupole mass-spectrometer. - High Temp. Sci., 1978, N 10, p.145-154.

Muenow D.W. Occurrence of volatile nitrides from silicates in low-pressure, high-temperature, reducing environments. - Geochim. Cosmochim. Acta., 1973, vol.37, p.2523-2528.

Д.И. М а т у к о в

О ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ МАЛЫХ ИОННЫХ ТОКОВ НА ГАЗОВЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРАХ, РАБОТАЮЩИХ В „СТАТИЧЕСКОМ” РЕЖИМЕ

Настоящая работа касается проблемы определения погрешности измерений (проводимых в токовом режиме) малых ионных токов (10^{-17} - 10^{-14} А), т.е. ионных токов, являющихся типичными для опытов на газовых масс-спектрометрах (МИ-1201, МИ-1330), работающих в „статическом” режиме. Измерения столь малых токов имеют свою специфику - окончательная погрешность определения интенсивностей токов зависит главным образом от величины шумов измерительного тракта и в случае особо малых токов - от флуктуаций интенсивности ионного пучка. Вкладом „медленных” нестабильностей (дрейфа нуля усилителей постоянного тока, нестабильности магнитного поля, нестабильности ускоряющего напряжения) при анализе погрешности в этом случае можно в первом приближении пренебречь.

Традиционным подходом к определению погрешностей измерения изотопных отношений при масс-спектральном изотопном анализе является подход, основанный на определении выборочных величин -

среднего и дисперсии. Кратко изложим суть этого подхода (Кассандрова, Лебедев, 1970) применительно к масс-спектральному анализу.

В результате проведения масс-спектрометрического опыта обычно получается набор интенсивностей различных изотопов, причем все изотопы измерены одинаковое число раз и через равные промежутки времени. В простейшем случае (редко осуществляющемся на практике) интенсивность конкретного изотопа изменяется во времени чисто случайным образом. При этом определяется среднее арифметическое

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_i, \quad (1)$$

где α_i — i -я интенсивность рассматриваемого изотопа, и выборочная дисперсия среднего

$$d_{\bar{\alpha}}^2 = \left(\sum_{i=1}^n \Delta \alpha_i^2 \right) / n(n-1), \quad (2)$$

где $\Delta \alpha_i = \alpha_i - \bar{\alpha}$.

За меру погрешности измерения интенсивности изотопа принимается корень квадратный из дисперсии $d_{\bar{\alpha}}$ — среднеквадратичное отклонение. На практике наиболее часто используют удвоенное среднеквадратичное отклонение, при этом надежность равна 0.95.

На самом деле обычно приходится вносить поправку на непредставительность выборки. Для этого используется распределение Стьюдента, и окончательная формула для погрешности выглядит так:

$$\Delta \alpha = t_{\alpha}(n) d_{\bar{\alpha}},$$

где $t_{\alpha}(n)$ — коэффициент Стьюдента для заданной надежности (α) и числа измерений интенсивности (n) рассматриваемого изотопа.

В реальном опыте интенсивности обычно более или менее закономерно меняются во времени. Поэтому изложенный выше простейший подход к определению погрешности усложняется необходимостью проведения интерполяции интенсивностей. Сглаживание интенсивностей производится обычно с использованием того или иного варианта метода наименьших квадратов — чаще всего полиномиальным методом наименьших квадратов. Выбор степени полинома осуществляется с помощью статистических критериев (например, критерия Фишера). В качестве меры погрешности используется корень квадратный из дисперсии экспериментальных точек относительно сглаживающей кривой (с учетом непредставительности выборки).

В принципе такой подход достаточно разработан и не таит в себе особых опасностей, хотя все же следует отметить, что в нем имеется некоторая доля субъективизма — особенно в применении критериев

выбора степени сглаживающего полинома. Ситуация еще более осложняется (появляется реальная опасность неправильной оценки погрешности), если по условиям эксперимента помимо интерполяции интенсивностей необходимо проводить и их экстраполяцию.

Именно такая ситуация имеет место при проведении анализа газовой фазы на масс-спектрометрах, работающих в „статическом” режиме. В этом случае измерения (в однолучевом режиме) начинаются лишь по окончании процесса натекания пробы газа в камеру масс-спектрометра. Физические же процессы, приводящие к изменению интенсивности ионного пика, идут наиболее интенсивно как раз во время напуска. Очевидно, что при таких условиях проведения опыта экстраполяция на момент напуска является совершенно необходимым этапом обработки результатов измерений. При этом погрешность, вносимая экстраполяцией, является в определенной степени „вещью в себе” и уж во всяком случае трудноучитываемой величиной, объективная оценка которой затруднена из-за незнания закона изменения интенсивностей во время напуска.

Из вышеизложенного ясно, что традиционный подход к определению случайных погрешностей масс-спектрометрических измерений в некоторых случаях может приводить к неправильной оценке погрешности. Особенно опасно, с нашей точки зрения, занижение погрешности опыта. В этой связи в настоящей работе приводится способ оценки минимальной погрешности опыта, основанный на подходе, отличном от традиционного.

Из математической статистики известно, что дисперсию результата серии измерений можно получить, не вычисляя выборочных величин, если заранее известна дисперсия единичного измерения. Оказывается для масс-спектрометрических измерений существует довольно простой способ определения дисперсии единичного измерения.

При измерениях в токовом режиме ионный поток регистрируется с помощью детектора (коллектор или вторично-электронный умножитель) и усиливается электрометрическим усилителем постоянного тока (УПТ). Сигнал с выхода УПТ интегрируется цифровым вольтметром. Для визуального контроля за ходом опыта обычно используется самопишущий потенциометр (КСП). Характерной особенностью записи сигнала на КСП является наличие „шумовой дорожки”.

Ясно, что величина „шумовой дорожки” связана с окончательной погрешностью измерения. Точнее говоря, отношение полуширины „шумовой дорожки” к средней интенсивности ионного тока, как будет показано ниже, является среднеквадратичным отклонением для некоторого определенного интервала времени измерения.

Для простоты рассмотрения представим себе масс-спектрометр как диод, в котором вместо электронов движутся ионы. Для дисперсии дробового шума диода имеет место формула Шоттки (Давенпорт, Рут, 1960)

$$\sigma^2 = 2 e I \Delta f, \quad (3)$$

где e - элементарный заряд; I - средний ток; Δf - полоса частот.

В нашем случае полоса частот Δf определяется инерционными свойствами усилительного тракта:

$$\Delta f = F_{гр} - 0, \quad (4)$$

где $F_{гр}$ - граничная частота УПТ (на уровне 0.7), связанная с его постоянной времени τ_0 соотношением

$$F_{гр} = \frac{1}{2\pi\tau_0}. \quad (5)$$

Из (3) следует, что среднеквадратичное отклонение

$$d^l = \sqrt{2eI\Delta f}. \quad (6)$$

Относительная погрешность

$$\Delta = \frac{d^l}{I} = \sqrt{\frac{2e\Delta f}{I}}. \quad (7)$$

Из (5) и (7) следует

$$\Delta = \sqrt{\frac{2e}{2\pi\tau_0 I}}. \quad (8)$$

Пусть $\tau \equiv \mathcal{K}\tau_0$, тогда

$$\Delta = \sqrt{\frac{e}{\tau I}}. \quad (9)$$

Имеем $\tau I = Q\tau$ - заряд, накопленный за время τ , следовательно, $\frac{Q\tau}{e} = N\tau$ - число ионов, попавших на коллектор за время τ , т.е. получили справедливый для статистики Пуассона результат:

$$\Delta = \frac{d^l}{I} = \frac{1}{\sqrt{N\tau}}. \quad (10)$$

Это неудивительно, поскольку при выводе формулы (3) предполагается, что дробовой шум - процесс пуассоновский. Важно то, что мы определили интервал времени τ , который соответствует единичному измерению:

$$\tau = \mathcal{K}\tau_0 = \frac{1}{2F_{гр}} \quad (11)$$

Интересно отметить, что τ - суть интервал времени, фигурирующий в известной теореме Котельникова (1956). Используя эту теорему, можно показать, что полученный выше результат имеет весьма общий характер. Для сохранения максимальной наглядности в настоящей работе мы ограничимся модельным подходом.

Итак, визуально наблюдаемое на выходе УПТ отношение полуширины шумовой дорожки к средней интенсивности ионного пика соответствует среднеквадратичному отклонению для единичного измерения, т.е. измерению за единичный интервал времени τ . Если суммарное время интегрирования данного изотопа $t_{\text{изм}}$ превышает τ , то погрешность уменьшается в $\sqrt{\frac{t_{\text{изм}}}{\tau}}$ раз.

Таким образом, если известна величина шумовой дорожки и постоянная времени усилительного тракта, то легко определить и окончательную погрешность измерения интенсивности ионного тока. Шумовую дорожку следует наблюдать не с помощью КСП (этот прибор имеет постоянную времени, сравнимую с постоянной времени УПТ), а непосредственно на выходе УПТ — на экране осциллографа. Постоянную времени УПТ можно взять из описания прибора, но лучше измерить непосредственно на выходе УПТ с помощью того же осциллографа. Отметим, что если брать полную полуширину шумовой дорожки, то надежность будет равна 0.997.

Полученная таким способом погрешность будет минимальной оценкой истинной случайной погрешности.

Л и т е р а т у р а

К а с с а н д р о в а О.Н., Л е б е д е в В.В. Обработка результатов измерений. М., 1970. 104 с.

Д а в е н п о р т В.Б., Р у т Б.Л. Введение в теорию случайных сигналов и шумов. М., 1969. 420 с.

К о т е л ь н и к о в В.А. Теория потенциальной помехоустойчивости. М., 1956. 325 с.

Предисловие	
Неймарк Л.А. Некоторые ограничения на возраст Земли и природу ее первичного вещества по $U-Pb$ данным	5
Левский Л.К., Морозова И.М. Распространенность изотопов благородных газов в протоземном веществе	26
Ануфриев Г.С., Капитонов И.Н. О балансе инертных газов в земной атмосфере	35
Ануфриев Г.С. Природа мантийных инертных газов	43
Овчинникова Г.В., Яковлева С.З., Кутявин Э.П. $U-Pb$ системы гнейсов района оз. Лице (зона Колмозеро-Воронья, Кольский полуостров).	71
Андерсон Е.Б., Заславский В.Г., Никитин С.А., Маркова Т.А., Кучина Г.Н., Лобиков А.Ф., Андреевский Л.И. Изотопное датирование урановой минерализации в рамках 3-этапной модели с использованием селенидов висмута и свинца в качестве вторичных „геохронометров“	82
Заславский В.Г., Андерсон Е.Б. Изотопно-геохронологическое изучение монацита, циркона, ортита и торита методом термоионной эмиссии	91
Чухонин А.П. Комплексное исследование цирконов для выявления неискаженной изотопной информации	103
Сергеев С.А., Бережная Н.Г. Изотопно-минералогическое исследование цирконов из гранито-гнейсового комплекса пород района среднего течения р. Водла (юго-восточная Карелия)	118
Загрузия И.А., Шергина Ю.П., Мурина Г.А. Особенности изотопной геохимии стронция некоторых рудоносных интрузий Северо-Востока СССР	124
Левченков О.А., Яковлева С.З. О возможности расчета Th/U отношения по изотопному составу свинца цирконов	136
Богомолов Е.С., Заславский В.Г., Морозова И.М., Чухонин А.П., Левский Л.К. Применение метода термоионной эмиссии для изотопного анализа элементов	142
Яковлева С.З., Овчинникова Г.В. Сравнительное изучение методик выделения свинца и урана	154
Лохов К.И. Исследование динамики гидротермальной системы методом флюидного анализа	162
Матуков Д.И. О погрешности измерений малых ионных токов на газовых масс-спектрометрах, работающих в „статическом“ режиме	175

СОВРЕМЕННЫЕ ДАННЫЕ ИЗОТОПНОЙ ГЕОХИМИИ
И КОСМОХИМИИ

Утверждено к печати

Институтом геологии и геохронологии докембрия

Редактор издательства Т.Н. Токарева

Художник Г.В. Смирнов

Технический редактор В.В. Шиханова

Корректоры О.М. Бобылева и Г.И. Суворова

ИБ № 21331

Подписано к печати 17.10.85. М-32299. Формат 60x90 1/16, Бумага
офсетная № 1. Печать офсетная. Усл.печ.л. 11.75, Усл.кр.-отт.11.87.
Уч.-изд.л. 13.30. Тираж 650. Тип. зак. № 503. Цена 2 р. 10 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство „Наука“, Ленинградское отделение
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства „Наука“
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

Н е й м а р к Л.А. Некоторые ограничения на возраст Земли и природу ее первичного вещества по U - Pb данным. – В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.5–25.

Рассмотрены современные данные по оценкам возраста Земли, основанным на модельном подходе к интерпретации результатов исследований изотопного состава. Pb в земных породах различного возраста и на результатах датирования метеоритов, из которых следует, что время формирования нашей планеты близко к возрасту метеоритов и определяется временным интервалом 4.43–4.57 млрд. лет, в течение которого скорее всего была образована основная масса земного ядра. Анализ концентрационных соотношений U и Pb (а также ряда других нелетучих и летучих литофильных элементов) в земных породах мантийного генезиса и в различных типах метеоритов показал, что эти результаты не противоречат гипотезе о том, что Земля была образована путем аккреции относительно гомогенного материала, отвечающего по составу веществу типа $S3V$ углистых хондритов, которое потеряло значительную часть летучих компонентов в результате интенсивной ударной переработки на допланетной стадии или непосредственно в ходе аккреции Земли.

Библиогр. 68 назв. Ил. 4. Табл. 1.

УДК 550.93:550.43

Д е в с к и й Л.К., Морозова И.М. Распространенность изотопов благородных газов в протоземном веществе. – В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л., Наука, 1985, с.26–35.

Экспериментальные данные, указывающие на присутствие в земной мантии гелия с изотопным отношением, превышающим первичное значение, можно объяснить в рамках модели, включающей космическое облучение протоземного вещества и появление за счет этого эффекта космогенного избытка 3He . Время и обстоятельства облучения жестко лимитируются, хотя использование представлений о гетерогенной аккреции Земли снижает уровень жесткости ограничений. В любом случае необходимо допустить, что отношение $\frac{^4He}{^{22}Ne}$

в протоземном веществе значительно меньше по сравнению с величиной, соответствующей космической распространенности этих изотопов. Пределы вариации отношения $\frac{^{84}Kr}{^{130}Xe}$ можно установить при использовании геохимических и космохимических параметров в рамках модели гетерогенной солнечной системы.

Библиогр. 13 назв.

УДК 550.42:550.462:521.161:523.72

А н у ф р и е в Г.С., Капитонов И.Н. О балансе инертных газов в земной атмосфере. – В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.35–42.

На основании современных экспериментальных определений скорости аккреции космической пыли Землей и потока солнечного ветра, проникающего че-

рез магнитосферу Земли, а также предложенных моделей рассчитан вклад инертных газов космического происхождения в инертный компонент атмосферы Земли. Для оценки роли космического гелия в формировании гелиевой атмосферы Земли рассмотрены современные оценки потока земного ^3He в атмосферу, отличающиеся на порядок. Выдвинуто предположение, что расхождение в величинах оценок связано с учетом региональной анизотропии потоков земного гелия при определении этой величины через избыточный гелий, обнаруживаемый в океанической воде. Показано, что инертный компонент земной атмосферы внутреннего, а не внешнего происхождения.

Библиогр. 26 назв. Табл. 2.

УДК 550.42 + 551.21.24 + 525.23

А н у ф р и е в Г.С. Природа мантийных инертных газов. – В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с. 43–71.

Рассмотрены корреляционные связи между изотопными и элементными отношениями инертных газов в земных образованиях. Предложены и обсуждены модели, позволяющие дифференцировать мантийные инертные газы от атмосферных, претерпевших фракционирование по массе. На основании экспериментального материала выяснено, что в части образцов содержится информация об одноступенчатом фракционировании изотопов инертных газов атмосферной природы, причем в этом случае процесс приводит к обогащению инертных газов только легкими изотопами. Показано, что современная мантия разгружается He , Ne , Ar , причем доля мантийного неона в исследованных образцах доходит до 70%. Получены величины изотопных отношений для газов фракционной природы, а также изотопные и элементные отношения для мантийных инертных газов. Показано, что недра Земли не подвергались полной дегазации, а реликты инертных газов, сохранившиеся в мантии с периода аккреции планеты, представляют собой солнечные газы с небольшой добавкой космогенных изотопов.

Библиогр. 75 назв. Табл. 3.

УДК 550.93:552.42

О в ч и н н и к о в а Г.В., Я к о в л е в а С.З., К у т я в и н Э.П. U-Pb системы гнейсов района оз. Лице (зона Колмозеро–Воронья, Кольский полуостров). – В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с. 71–81.

Исследовались U-Pb системы плагиогнейсов метаморфического комплекса пород Полмос–Порос района оз. Лице. Было показано, что эволюция Pb в образцах породы в целом подчиняется трехстадийной модели. Применение метода расчета возраста по трем параметрам дало значение $t_1 = 3.36 \pm 0.23 \cdot 10^9$ лет и $t_2 = 1.92 \pm 0.24 \cdot 10^9$ лет. Первое значение интерпретируется как возраст становления пород, второе – как время наложенного процесса. По пересечению рассчитанной изохроны второй стадии и прямой, соединяющей точки, соответствующие модельным возрастным значениям $3.36 \cdot 10^9$ лет на кри-

вых эволюции Pb для мантии, верхней и нижней коры, оцениваются параметры свинца источника пород. Обсуждаются расхождения полученных значений возраста с $Rb-Sr$ значениями для тех же пород и $U-Pb$ возрастными данными цирконов, выделенных из этих пород.

Библиогр. 18 назв. Табл. 1.

УДК 550.93 - 621.039.8

Андерсон Е.Б., Заславский В.Г., Никитин С.А., Маркова Т.А., Кучина Г.Н., Лобиков А.Ф., Андреевский Л.И. Изотопное датирование урановой минерализации в рамках 3-этапной модели с использованием селенидов висмута и свинца в качестве "вторичных" геохронометров. - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.82-91.

Описан прием локального уран-свинцового датирования гетерогенных урановых минералов, основанный на использовании микропроб с целенаправленно выбранными минералогическими свойствами. Анализ различно измененных минеральных фаз настурановой минерализации позволил получить на уран-свинцовой диаграмме с конкордией изохронные значения возраста образования первичных минералов и двух этапов их метаморфизма. Один из метаморфических эпизодов подтверждается независимыми свинцово-изотопными данными по висмут-селеновым минералам, ассоциирующими с настурановой минерализацией.

Библиогр. 4 назв. Ил. 2. Табл. 2.

УДК 550.93 - 621.039.8

Заславский В.Г., Андерсон Е.Б. Изотопно-геохронологическое изучение монацита, циркона, ортита и торита методом термоионной эмиссии. - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.91-103.

Методом термоионной эмиссии (ТИЭ) свинца непосредственно из вещества аксессуарных радиоактивных минералов - цирконов, монацитов, торитов, ортитов и сфена - исследован изотопный состав и установлен возраст различных гранитных массивов на территориях СССР и ГДР. Для монацитов проведено сравнение изотопного состава свинца, полученного по методу ТИЭ и классическим методом. Показано, что возрастные значения, рассчитанные по отношению радиогенных изотопов свинца 207 и 206, можно рассматривать как наиболее приближающиеся к истинному геологическому возрасту. Получено хорошее согласие возрастных данных по методу ТИЭ для ряда минералов, находящихся в парагенезисе. На примере изучения цирконов, обнаруженных в керне Кольской скважины на интервале глубин 6800 - 11700 м, показано преимущество метода ТИЭ для предварительного датирования при дефиците геохронологического материала. Предпринята попытка распространения метода ТИЭ для датирования цирконов фанерозойского возраста.

Библиогр. 6 назв. Ил. 2. Табл. 7.

Чухонин А.П. Комплексное исследование цирконов для выявления не-искаженной изотопной информации. - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.103-117.

При изотопном датировании по валовым пробам цирконов докембрийских пород сложного генезиса возможно получение искаженных значений возраста. Предварительное изучение цирконов средствами оптической микроскопии, микронзондирования, осколкордиографии позволяет судить о пригодности отобранного материала для решения поставленной задачи, целенаправленно применять методические приемы, способствующие выявлению неискаженной изотопной информации.

Библиогр. 17 назв. Ил. 4. Табл. 3.

УДК 550.93

Сергеев С.А., Бережная Н.Г. Изотопно-минералогические исследования цирконов из гранито-гнейсового комплекса пород района среднего течения р. Водла (юго-восточная Карелия). - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.118-124.

На примере изучения цирконов из архейских гнейсов Водлозерского блока юго-восточной Карелии показаны эволюция и преемственность их типоморфных особенностей и изотопного состава свинца в разновозрастных образованиях в интервале времени от 3,2 до 2,8 млрд. лет тому назад. Тщательное изучение и отбор разновидностей циркона позволяет в большинстве случаев избежать неопределенностей в определении времени формирования цирконов. Подтверждается важность применения термояонного метода определения изотопного состава свинца как рекогносцировочного при последующих уран-свинцовых изотопных датировках.

Библиогр. 6 назв. Табл. 1.

УДК 550.42:546.42.02

Загрузина И.А., Шергина Ю.П., Мурина Г.А. Особенности изотопной геохимии стронция некоторых рудоносных интрузий Северо-Востока СССР. - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.124-136.

Обсуждаются данные изотопного состава стронция в породах некоторых наиболее типичных представителей мезозойских гранитоидных интрузий Северо-Востока СССР, с которыми связывают различного типа оруденения. Наблюдаемые величины первичного изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.704-0.706), а также выявленные изотопно-геохимические зависимости позволяют считать, что источником рудоносных интрузий были магматические расплавы, представляющие собой смесь мантийного и нижнекорового вещества. Получен-

ные результаты говорят также в пользу региональной латеральной однородности субконтинентальной мантии в пределах континентальной окраины.
Библиогр. 19 назв. Табл. 2.

УДК 550.93

Левченков О.А., Яковлева С.З. О возможности расчета Th/U отношения по изотопному составу свинца цирконов. - В кн. Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.136-142.

Торий-урановое отношение в цирконах можно рассчитать по изотопному составу свинца. Наблюдаемое расхождение между $(Th/U)_{расч}$ и $(Th/U)_{изм}$ объясняется фракционной миграцией изотопов урана, тория и свинца в природных условиях и при предварительной кислотной обработке в лаборатории. Отклонения $(Th/U)_{расч}$ от $(Th/U)_{изм}$ для цирконов, проанализированных по методике Кроу, сопоставимы с ошибками определения торий-уранового отношения люминесцентным методом. Наилучшие результаты дают расчеты, выполненные для цирконов с наименее нарушенными U-Th-Pb системами.
Библиогр. 12 назв. Ил. 2. Табл. 2.

УДК 550.4.08:546.027

Богомолов Е.С., Заславский В.Г., Морозова И.М., Чухонин А.П., Левский Л.К. Применение метода термоионной эмиссии для изотопного анализа элементов. - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.142-154.

Эмиссия ионов из твердого тела формально и по существу отличается от метода получения ионов за счет поверхностной ионизации. К преимуществам метода относятся: получение ионов для элементов с высоким потенциалом ионизации (свинец), использование микроколичеств вещества, исключение химической процедуры выделения исследуемого элемента. В рамках метода термоионной эмиссии описывается работа силикатного эмиттера для свинца. Путем непосредственного нанесения вещества земного и космического происхождения (метеориты, Луна) на ленту ионного источника был измерен изотопный состав лития, калия, рубидия, стронция. Измерения последнего обеспечивают данные для построения изохронных зависимостей. Особое значение в геохимии имеет термоионная эмиссия ионов свинца из природного эмиттера - циркона. Экспериментальные данные для отношения $^{207}Pb/^{206}Pb$ позволяют выполнить предварительное геохронологическое опробование. Наряду с методом ионно-ионного изотопного анализа метод термоионной эмиссии можно использовать для получения микроструктуры изотопного состава.
Библиогр. 24 назв. Табл. 1.

УДК 550.93

Яковлева С.З., Овчинникова Г.В. Сравнительное изучение методик выделения свинца и урана. - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.154-162.

Проведено сравнительное изучение методик ионообменного выделения свинца и урана. В качестве параметра сравнения использовалась величина, характе-

ризующая полноту выделения интересующих элементов. Определены выходы свинца и урана на каждом этапе анализа для различных объектов. Показано, что в случае анализа цирконов с их малыми навесками, незначительным содержанием железа, сравнительно большими концентрациями свинца и урана применим метод Кроу. Для анализа образцов пород в целом, сфенов, кислотных вышелоков удобен бромистоводородный вариант выделения свинца и урана с окончанием для последнего либо в азотнокислой среде, либо с три-н-бутилфосфатом в зависимости от содержания урана и чувствительности имеющейся аппаратуры.

Библиогр. 6 назв. Ил. 5. Табл. 4.

УДК 550.4.08:546.027

Л о х о в К.И. Исследование динамики гидротермальной системы методом флюидного анализа. - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.162-175.

Рассмотрена масс-спектрометрическая методика изучения летучих в горных породах и минералах. Намечены некоторые пути преодоления ряда методических трудностей, возникающих при использовании масс-спектрометров для количественного анализа химического состава газов, выделяемых из минералов. С использованием омега-тронного масс-спектрометра исследован химический состав газов из включений в кварцах ряда рудопроявлений горного хрусталя Приполярного Урала. Во включениях кварцев преобладают углекислота и азот, в ряде случаев метан и более тяжелые углеводороды. Исследование изотопного состава аргона из включений тех же кварцев показывает, что рудопроявления горного хрусталя имеют метаморфогенно-гидротермальный генезис при широком участии поверхностных вод на заключительных стадиях минералообразования. Сделаны выводы о перспективности применения динамических масс-спектрометров для флюидного анализа и определены некоторые аспекты этой методики, нуждающиеся в усовершенствовании и дальнейшей разработке.

Библиогр. 24 назв. Ил. 2. Табл. 2.

УДК 550.4.08:546.027

М а т у к о в Д.И. О погрешности измерений малых ионных токов на газовых масс-спектрометрах, работающих в „статическом“ режиме. - В кн.: Современные данные изотопной геохимии и космохимии. Л.: Наука, 1985, с.175-179.

Для случая измерений малых ионных токов (10^{-17} - 10^{-14} А) рассматриваются ограничения традиционного подхода определения погрешности результата масс-спектрометрического анализа. Предлагается новый вариант определения погрешности, основанный на использовании дисперсии единичного измерения. Библи. 3 назв.

Книги издательства „Наука“
можно предварительно заказать
в магазинах Центральной конторы „Академкнига“,
в местных магазинах книготоргов или потребительской
кооперации

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу:

- 117192 Москва, Мичуринский пр., 12, магазин „Книга – почтой“
Центральной конторы „Академкнига“;
- 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7, магазин „Книга – почтой“
Северо-Западной конторы „Академкнига“
или в ближайший магазин „Академкнига“, имеющий отдел
„Книга – почтой“;
- 480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 („Книга – почтой“);
370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13 („Книга – почтой“);
232600 Вильнюс, ул. Университето, 4;
690088 Владивосток, Океанский пр., 140;
320093 Днепропетровск, пр. Гагарина, 24 („Книга – почтой“);
734001 Душанбе, пр. Ленина, 95 („Книга – почтой“);
375002 Ереван, ул. Туманяна, 31;
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289 („Книга – почтой“);
420043 Казань, ул. Достоевского, 53;
252030 Киев, ул. Ленина, 42;
252142 Киев, пр. Вернадского, 79;
252030 Киев, ул. Пирогова, 2;
252030 Киев, ул. Пирогова, 4 („Книга – почтой“);
277012 Кишинев, пр. Ленина, 148 („Книга – почтой“);
343900 Краматорск Донецкой обл., ул. Марата, 1 („Книга – почтой“);
660049 Красноярск, пр. Мира, 84;
443002 Куйбышев, пр. Ленина, 2 („Книга – почтой“);
191104 Ленинград, Литейный пр., 57;
199164 Ленинград, Таможенный пер., 2;
199004 Ленинград, 9 линия, 16;
220012 Минск, Ленинский пр., 72 („Книга – почтой“);
103009 Москва, ул. Горького, 19а;
117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7;
630076 Новосибирск, Красный пр., 51;
630090 Новосибирск, Академгородок, Морской пр., 22 („Книга – почтой“);
142284 Протвино Московской обл., „Академкнига“;
142292 Пушкино Московской обл., МР „В“, 1;
620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 („Книга – почтой“);
700029 Ташкент, ул. Ленина, 73;
700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43;
700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 („Книга – почтой“);
634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18;
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 („Книга – почтой“);
450025 Уфа, Коммунистическая ул., 49;
720001 Фрунзе, бульв. Дзержинского, 42 („Книга – почтой“);
310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 („Книга – почтой“).

2 р. 10 к.

4539



ИЗДАТЕЛЬСТВО
« НАУКА »
Ленинградское отделение