

АКАДЕМИИ НАУК СССР

И. Е. СТАРИК

ЯДЕРНАЯ  
ГЕОХРОНОЛОГИЯ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ им. В.Г. ХЛОПИНА

И. Е. С Т А Р И К

# Я Д Е Р Н А Я ГЕОХРОНОЛОГИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

1 9 6 1

## А Н Н О Т А Ц И Я

В монографии члена-корреспондента АН СССР И. Е. Старика «Ядерная геохронология» подробно изложены теоретические основы и вопросы практического применения радиоактивных методов определения абсолютного возраста геологических образований, Земли, метеоритов. Оценка всех радиоактивных методов производится на основе оригинальной точки зрения автора о форме нахождения радиоэлементов в минералах и породах и условиях миграции радиоактивных изотопов, а также стабильных продуктов их распада.

В настоящей книге впервые полностью освещены основные методы определения абсолютного геологического возраста.

Монография представляет большой интерес для широкого круга геологов, геохимиков, химиков и других специалистов, интересующихся вопросами определения абсолютного возраста геологических образований.

---

*Посвящаю*  
**АННЕ СЕРГЕЕВНЕ СТАРИК**  
*ближайшему помощнику и другу*

## О Т А В Т О Р А

Применение радиоактивных методов для определения возраста пород и Земли имеет длинную историю. Впервые мысль о том, что радиоактивный распад протекает с постоянной скоростью и поэтому может служить эталоном времени, высказали независимо друг от друга вскоре после открытия радиоактивности Пьер Кюри и Резерфорд.

Дальнейшее развитие исследований в этом направлении встретило на своем пути большие затруднения. Еще недавно многие исследователи считали, что радиоактивные методы определения времени страдают принципиальными ошибками, которые и обуславливают расхождения в полученных результатах. Развитие радиоактивных методов определения возраста тормозилось отрицательным отношением геологов, которые и должны были бы интерпретировать получаемые результаты. В самом начале исследований в этой области только единичные геологи и геохимики идейно возглавили эти работы. В Советском Союзе впервые начал развивать идеи о необходимости применения радиоактивных методов для определения возраста один из основателей геохимии В. И. Вернадский. Он руководил этими исследованиями до конца своих дней. Несмотря на колоссальный авторитет в среде геологов, В. И. Вернадскому не удалось в достаточной мере приобщить их к этой проблеме. Среди геологов, активно борющихся наряду с радиологами за развитие этих методов, следует вспомнить ныне покойного А. П. Герасимова.

Первыми работами по определению возраста в Советском Союзе явились определения возраста беломорской свиты свинцовым (Ненадкевич, 1926) и гелиевым методами (Хлопин, 1925). Систематические работы по определению возраста были начаты в 1931 г. под руководством Междудуветственной комиссии в составе: В. И. Вернадский (председатель), В. Г. Хлопин (заместитель председателя), И. Е. Старик (ученый секретарь). В 1937 г. на XVII Международном геологическом конгрессе

была избрана Международная комиссия по определению возраста в составе: Лейн (председатель), В. И. Вернадский (заместитель председателя). В эту комиссию от Советского Союза вошли также В. Г. Хлопин и И. Е. Старик. Начавшаяся вторая мировая война прервала деятельность этой комиссии. В 1950 г. Комиссия по определению абсолютного возраста геологических формаций была организована при Академии наук в составе: И. Е. Старик (председатель), Д. И. Щербаков и В. И. Баранов (заместители председателя), Т. Б. Пекарская (ученый секретарь).

Позднейшие исследования в этой области потребовали критического рассмотрения всего накопленного экспериментального материала. Имевшаяся сводная работа Артура Холмса была издана в 1931 г. и ко времени Геологического конгресса (1937 г.) несколько устарела.

В 1938 г. была издана монография автора, посвященная этой проблеме (Старик, 1938). Эта книга быстро разошлась, но переиздание ее задержалось войной. За прошедшие 20 лет радиоактивные методы не только совершенствовались, но и создавались новые. За это время появились аргоновый и стронциевый методы, которые в монографии 1938 г. были мною указаны лишь как принципиально возможные. Широкую известность в настоящее время приобрел углеродный метод, намечается осмиевый и др.

Большим отличием современных методов определения возраста является широкое и обязательное применение масс-спектрометрии, что позволило создать новые и сильно уточнить старые методы.

Поставленные автором в 1936 г. вопросы о возрасте Земли в настоящее время могут быть рассмотрены более многосторонне, хотя принципиально новых решений этой проблемы не имеется. Существенным в проблеме возраста Земли является то, что в последнее время получен большой экспериментальный материал по изотопному составу свинца не только земных пород, но и метеоритов, а также данные по возрасту Земли по стронциевому и аргоновому методам.

Начиная с 1952 г. наблюдается большой интерес к проблеме определения возраста пород, особенно в среде геологической молодежи, и постепенно благодаря накопленным фактическим данным большинство противников радиоактивных методов определения возраста пород превращается в их ярых приверженцев. Однако значение радиоактивных методов определения возраста пород до последнего времени многими геологами еще недооценивается. В ближайшие годы мы несомненно явемся свидетелями перестройки геологических представлений об

абсолютном возрасте пород на основе новых данных, полученных радиоактивными методами, и это послужит значительным толчком к расцвету геологической мысли и практики.

В настоящее время очевидно, что основой для возрастных геологических построений должны явиться данные радиоактивными методами. Разумеется, результаты, полученные радиоактивными методами, должны рассматриваться в свете существующих геологических идей и фактов; такой взаимный контроль радиологов и геологов окажется весьма плодотворным.

В предлагаемой книге излагается современное состояние проблемы определения возраста пород Земли, метеоритов радиоактивными методами. Характер рассмотрения этой проблемы и расположение материала сохранено то же, что было в монографии «Радиоактивные методы определения геологического времени», но за прошедшие два десятилетия накопилось много новых интересных научных материалов, которые мы старались по возможности полно отразить в этой книге.

Глава «Свинцовый метод» написана совместно с Э. В. Собо-товичем и Е. П. Петряевым, непосредственными участниками экспериментальной разработки и развития изложенных в монографии идей.

Более детальное рассмотрение ранее описанных методов и написание новых глав, посвященных новым методам, привело к значительному увеличению объема книги. Заново включены главы об аргоновом, иониевом, стронциевом и углеродном методах. Глава «Иониевый метод» написана совместно с Ю. В. Кузнецовым, «Углеродный метод» — с Д. Г. Флейшманом и С. В. Бутомо. При написании «Углеродного метода» оказали помощь А. П. Жарков и Х. А. Арсланов. Глава «Аргоновый метод» написана совместно с М. М. Рубинштейном и Ю. И. Силиным. Разделы этой главы: «Пламенная фотометрия», «Метод изотопного разбавления», «Применимость аргонового метода» — написаны М. М. Рубинштейном и О. Е. Гельманом, которые произвели также вычисление погрешностей аргонового метода. Глава «Стронциевый метод» написана совместно с В. М. Александрюком. Главы «Некоторые сведения по радиоактивности» и «Малораспространенные методы» написаны при участии С. М. Гращенко, В. М. Александрюка, Б. А. Михайлова.

Глава «Геохронологические шкалы» составлена М. М. Рубинштейном на основе имеющихся зарубежных данных и советской шкалы геологического времени, принятой IX сессией Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, состоявшейся в Ленинграде с 14 по 18 июня 1960 г.

При редактировании и подготовке книги к печати большую помощь мне оказали Е. П. Петряев и Э. В. Соболевич.

Большую техническую помощь оказали С. М. Гращенко, З. Н. Симоняк, Е. И. Ефимова, М. М. Шац, А. Н. Елизарова, Г. А. Карапетян и М. С. Френклих.

Всем товарищам, оказавшим мне помощь при издании этой книги, приношу глубокую благодарность.

---

---

---

## Глава I

# НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО РАДИОАКТИВНОСТИ И ОСНОВЫ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ

### § 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО РАДИОАКТИВНОСТИ

Под радиоактивностью мы понимаем способность некоторых изотопов самопроизвольно распадаться с образованием при этом других изотопов.

Первоначально явление радиоактивности было обнаружено у некоторых элементов, существующих в природе: U, Th, Ra, Po и т. д. Это открытие было сделано Марией и Пьером Кюри. В дальнейшем Фредерик и Ирен Жолио-Кюри синтезировали радиоактивные изотопы многих обычных элементов. Радиоактивность таких элементов, в отличие от естественной радиоактивности, получила название искусственной.

Принципиально радиоактивность природных ядер ничем не отличается от радиоактивности изотопов, синтезированных в лаборатории. Действительно, некоторые радиоактивные изотопы, полученные искусственно (например,  $\text{As}^{227}$ ), оказались абсолютно тождественными существующим в природе. Поэтому термин «естественная радиоактивность» следует заменить термином «естественные радиоактивные изотопы», под которыми будем понимать радиоактивные изотопы, существующие в природных образованиях. Вместо «искусственной радиоактивности» следует говорить о синтезируемых «искусственных радиоактивных изотопах».

Радиоактивные ядра, получаемые в результате облучения стабильных изотопов космическими лучами в природных условиях, попадают, очевидно, также в разряд естественных (например,  $\text{C}^{14}$ ).

Радиоактивность всегда сопровождается излучением, которое является чрезвычайно характерным, постоянным признаком

для каждого радиоактивного изотопа. Именно благодаря излучению радиоактивность была обнаружена и с его помощью регистрируется и в настоящее время.

Радиоактивные излучения обладают весьма большой энергией, что следует хотя бы из их большой проникающей способности.

Взаимодействие излучения с окружающей средой приводит к передаче энергии излучения веществу. В самой простой форме это выражается в нагревании вещества.

Кроме простого нагревания, воздействие радиоактивного излучения может привести и к более глубоким изменениям вещества. Наблюдение таких изменений может служить методом регистрации радиоактивного излучения, а следовательно, и самого процесса радиоактивности.

Так, например, излучение ионизует газы, что обнаруживается измерением их электропроводности. На таком принципе основано действие ионизационных камер, пропорциональных счетчиков и счетчиков Гейгера—Мюллера. Частицы излучения, пролетая через газ, находящийся между двумя электродами, к которым приложена разность потенциалов, ионизуют его, при этом электропроводность газа возрастает, а разность потенциалов уменьшается. Радиотехнические устройства регистрируют падение напряжения, и таким путем фиксируется каждая частица, попавшая в пространство между электродами.

Можно измерять не эффект, производимый отдельными частицами, а суммарное действие излучения. В этом случае следует измерять не изменение напряжения, а ток, протекающий между электродами. Ток может быть измерен с помощью электроскопов, электрометров, специальными радиотехническими устройствами и вообще любым методом измерения слабых токов.

Ионизованные атомы, образующиеся на пути заряженной частицы, могут стать центрами конденсации переохлажденного пара («туманный след» в камере Вильсона) или центрами образования пара в переохлажденной жидкости (цепочка пузырьков пара в пузырьковой камере).

При взаимодействии с фотографической эмульсией (зерна  $\text{AgBr}$  в желатине) радиоактивное излучение производит действие, аналогичное действию света. На пути заряженных частиц ион  $\text{Ag}^+$  переходит в металлическое серебро, и после проявления фотопластинки на местах воздействия радиоактивного излучения появляется потемнение. Именно по фотографическому действию Беккерель открыл явление радиоактивности (1894 г.) В дальнейшем Л. В. Мысовский предложил метод толстослойных фотопластинок. В эмульсиях толщиной 50—1000  $\mu$  регистрируется след каждой пролетевшей заряженной

частицы. Этот метод оказался плодотворным при исследовании космического излучения и при решении многих вопросов ядерной физики. На фотографическом действии радиоактивного излучения основан метод так называемой «автордиографии», применяемый в геологической практике для изучения распределения радиоактивных изотопов в минералах и породах.

Избыточная энергия, получаемая веществом при воздействии на него радиоактивного излучения, может выделяться в виде светового или ультрафиолетового излучения. Свечение это регистрируется визуально или с помощью фотоэлектронного умножителя. Счетчики такого типа, получившие сейчас широкое распространение, носят название сцинтилляционных.

Заслуживает внимания еще один тип счетного устройства, основанный на эффекте, обнаруженном П. А. Черенковым. Эффект заключается в том, что движение частицы в какой-либо среде со скоростью, превышающей скорость света в этой среде, сопровождается электромагнитным излучением в видимой части спектра. По этому свечению обнаруживаются и сосчитываются пролетевшие частицы. Черенковские счетчики теперь широко используются.

Кроме описанных эффектов, вызываемых радиоактивным излучением в веществе, получаемая средой избыточная энергия может изменять кристаллическую структуру и стимулировать различные химические процессы. Взаимодействие излучения с веществом является предметом специальной науки — радиационной химии. Некоторые из процессов такого рода используются для целей геохронологии.

Энергия радиоактивного превращения является существенной характеристикой этого процесса. Радиоактивность — спонтанный процесс, сопровождающийся значительным выделением энергии. Эта энергия распределяется между излучаемой частицей и оставшимся после распада ядром в виде кинетической энергии их движения. Дочернее ядро носит название ядра отдачи. Энергия, приобретаемая ядром дочернего вещества (энергия отдачи), изменяет химическое и кристаллохимическое состояние такого атома в твердом теле. Следовательно, радиоактивная история определяет индивидуальные свойства атомов. Свойства ядер отдачи будут рассматриваться более подробно при обсуждении явлений эманирования и выщелачивания.

Методы измерения энергии ядерного излучения можно разделить на два типа, отличающиеся по основному принципу.

Методы первого типа используют взаимодействие излучения с веществом. Как указывалось ранее, энергия излучения передается окружающей среде, производя в ней изменения.

Количественная оценка этого изменения позволяет установить величину энергии.

Можно оценить энергию, изучая выделение тепла, хотя этот метод сложен и экспериментально, и по интерпретации полученных результатов.

Величина пробега (длина пути) частицы в веществе также является функцией ее энергии. Измерение пробега в различных средах и различными способами (поглощение излучения фильтрами, измерение пробега в фотоэмульсии, в камере Вильсона, в пузырьковой камере) — широко распространенный в ядерной физике метод оценки энергии частиц.

Определение величины ионизации, зависящей для одноклассических частиц лишь от энергии, оказался удобным методом сравнительного измерения их энергии. Это способ получает все более широкое распространение в практике работы с радиоактивными изотопами наряду со сцинтилляционным методом, основанным на том, что величина (яркость) световой вспышки определяется энергией частицы, вызывающей свечение.

Методы второго типа основаны на взаимодействии излучения с полем. Траектория заряженной частицы в магнитном поле искривлена, причем радиус кривизны зависит от скорости, заряда и массы частицы. Поэтому для частиц с одинаковым зарядом можно, измеряя радиус кривизны, определить массу, если известна скорость, и определить энергию, если известна масса. Последний принцип осуществляется в магнитных спектрометрах различного типа. Такие спектрометры имеют высокую точность и обладают большой разрешающей способностью (способностью дифференцировать частицы, очень мало различающиеся по энергии). Они употребляются для прецизионных определений энергии радиоактивного распада. Недостатками их для широкого применения являются сложность аппаратуры и малая светосила, что связано с необходимостью иметь высокоактивные препараты.

Радиоактивные излучения классифицируются по характеру частиц, входящих в их состав. Экспериментальным путем было установлено, что излучение, сопровождающее распад природных радиоизотопов, состоит из частиц трех видов:

- 1)  $\alpha$ -частицы, представляющие собой ядра  $\text{He}^4$ , т. е. положительно заряженные частицы с зарядом, равным 2, и массой, равной 4;
- 2)  $\beta^-$ -частицы, представляющие собой электроны;
- 3)  $\gamma$ -кванты — электромагнитное излучение большой проникающей способности.

Позднее, при изучении радиоактивного распада искусственных радиоизотопов, был обнаружен еще один вид излучаемых

частиц — позитроны, представляющие собой частицы, аналогичные электронам, но с зарядом противоположного знака. Они обозначаются, как  $\beta^+$ -частицы.

Естественно, что вид излучаемой частицы характеризует собой и само радиоактивное превращение, ибо конечный продукт распада будет зависеть от того, какую частицу излучило распадающееся ядро. Поэтому по виду излучения могут быть классифицированы и виды радиоактивных превращений. Кроме указанных видов распада, существует особый тип радиоактивного превращения, связанный с захватом ядром орбитального электрона. Радиоактивное превращение такого вида получило название *K*-захвата. Ядро захватывает электрон, находящийся на *K*-оболочке, наиболее близкой к ядру. Наконец, следует указать на способность некоторых тяжелых ядер распадаться на две части, довольно близкие по массе. Этот процесс получил название деления.

**а - р а с п а д.** Неустойчивыми по отношению к  $\alpha$ -распаду являются в основном тяжелые ядра с  $A \geq 209$ . В этой части периодической системы известно около 100  $\alpha$ -распадающихся изотопов.

Энергетически ядро может находиться на нескольких уровнях, и переход с одного уровня на другой связан с выделением строго определенного количества энергии. Каждый радиоактивный изотоп, претерпевающий  $\alpha$ -распад, характеризуется совершенно определенным значением энергии  $\alpha$ -частиц. Следовательно, измерение энергии  $\alpha$ -частиц может служить методом идентификации радионуклидов.

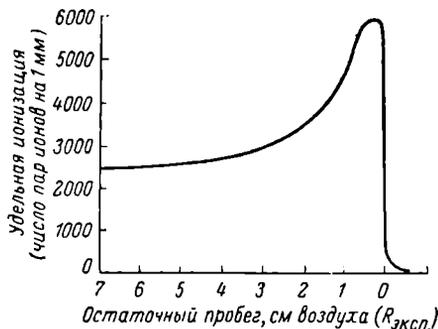
Характер взаимодействия  $\alpha$ -частицы с веществом определяется тем, что это тяжелая, двукратно заряженная частица. Энергию  $\alpha$ -частица теряет быстро, и пробег ее в веществе относительно невелик. Для  $\alpha$ -частиц с энергией 4.09 Мэв пробег в воздухе составляет 2.63 см, а для  $\alpha$ -частиц с энергией 8.78 Мэв — 8.53 см. Зависимость длины пробега от энергии  $\alpha$ -частицы выражается эмпирическим соотношением:

$$R \text{ (длина пробега)} = 0.318 E^{3/2},$$

или можно сказать, что пробег  $\alpha$ -частицы пропорционален кубу ее начальной скорости:  $R = aV^3$ .

Малая величина пробега  $\alpha$ -частицы создает удобства для определения ее энергии ионизационными методами. Удельная ионизация  $\alpha$ -частицы (количество пар ионов на 1 мм пути) весьма велика по сравнению с удельной ионизацией, производимой  $\gamma$ -квантами или  $\beta$ -частицами. Зависимость удельной ионизации, производимой  $\alpha$ -частицей, от остаточного пробега (кривая Брегга) приведена на фиг. 1. Образование большого

числа пар ионов на небольшом отрезке пути приводит к тому, что при использовании ионизационного метода регистрации сигнал, получаемый при пролете  $\alpha$ -частицы, будет больше, чем при прохождении других частиц (например,  $\beta^-$ ), и соответственно может быть легко отделен от последних.



Фиг. 1. Зависимость удельной ионизации, производимой  $\alpha$ -частицей, от остаточного пробега.

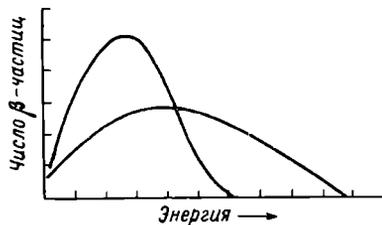
$\alpha$ -распад вызывает уменьшение заряда материнского ядра на 2 единицы и уменьшение массы на 4 единицы. Последнее правило было установлено экспериментально Содди и Фаянсом и носит название «правило сдвига».

$\beta^-$ -распад. Свойства  $\beta^-$  и  $\beta^+$ -распадов во многом тождественны, поэтому могут быть объединены при рассмотрении. Испускание  $\beta^-$ - или  $\beta^+$ -частицы связа-

но с превращением внутри ядра протона в нейтрон и обратно. Исследование спектра  $\beta$ -частиц показало, что, в отличие от  $\alpha$ -спектров, где частицы, излучаемые ядрами одного типа, монохроматичны,  $\beta$ -спектр имеет сплошной характер (фиг. 2). Это явление противоречит общепринятому положению, что ядро имеет определенные энергетические уровни и переход с одного уровня на другой связан с выделением определенной порции энергии. Это противоречие разрешилось, когда высказанная Паули гипотеза была экспериментально подтверждена. Оказалось, что в процессе  $\beta$ -распада выделяется еще одна частица — нейтрино — с массой, близкой к нулю, и с нейтральным зарядом, уносящая с собой часть энергии.

Для характеристики энергии  $\beta$ -распада используются две величины:  $E_{\text{макс}}$  — максимальная энергия  $\beta$ -частиц и  $E_{\text{ср}}$  — средняя энергия.

Пробег  $\beta$ -частицы в веществе гораздо больше, чем пробег  $\alpha$ -частицы, а удельная ионизация гораздо меньше. Этим опре-



Фиг. 2. Типичные  $\beta$ -спектры.

делением энергии  $\beta$ -распада выделяется еще одна частица — нейтрино — с массой, близкой к нулю, и с нейтральным зарядом, уносящая с собой часть энергии.

Для характеристики энергии  $\beta$ -распада используются две величины:  $E_{\text{макс}}$  — максимальная энергия  $\beta$ -частиц и  $E_{\text{ср}}$  — средняя энергия.

Пробег  $\beta$ -частицы в веществе гораздо больше, чем пробег  $\alpha$ -частицы, а удельная ионизация гораздо меньше. Этим опре-

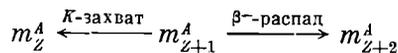
деляется то, что измерение энергии  $\beta$ -излучения ионизационными методами неудобно. Измерения такого рода производятся с помощью определения длин пробега в сильно поглощающих средах сцинтилляционными методами и с помощью магнитных спектрометров.

Регистрация  $\beta$ -частиц ионизационными методами ввиду малой удельной ионизации требует значительного усиления получаемого импульса. Удачно разрешена эта проблема в счетчиках Гейгера—Мюллера, где усиление происходит непосредственно в самом счетчике (газовое усиление). Большая разность потенциалов, накладываемая на электроды, обуславливает то, что ионы, образовавшиеся при пролете  $\beta$ -частицы, ускоряются электрическим полем и в свою очередь вызывают дальнейшую ионизацию. Сигнал, получаемый от такого счетчика, большой по амплитуде и легко регистрируется.

При  $\beta$ -распаде массовое число не меняется (получается изобар), а заряд меняется на  $+1$  или  $-1$  в зависимости от того, излучается ли позитрон или электрон.

**К - з а х в а т.** К такому же результату, что и  $\beta^+$ -распад, приводит захват ядром орбитального электрона. Образуется изобар с зарядом, увеличенным на единицу. *К*-захват, так же как и  $\beta$ -распад, сопровождается излучением нейтрино. При переходе электрона внутрь ядра освобождается место на орбите и происходит перестройка электронных оболочек, что приводит к появлению рентгеновского излучения.

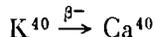
Энергетическая оценка такого перехода показала, что если средний из трех соседних изобар  $Z^A - (Z+1)^A - (Z+2)^A$  радиоактивен и распадается путем  $\beta^-$ -распада, то почти всегда он должен распадаться и путем *К*-захвата. При существовании трех соседних изобар, согласно Сизу, ядро может распадаться по схеме:



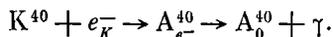
с разной вероятностью каждого из таких процессов. Таких изобар в природе известно три:  $A_{18}^{40}$ ,  $K_{19}^{40}$ ,  $Ca_{20}^{40}$ . Из них  $A_{18}^{40}$  и  $Ca_{20}^{40}$  стабильны. Калий входит в группу нечетно-нечетных ядер и, являясь неустойчивым, распадается путем  $\beta$ -распада и *К*-захвата. Ядро  $K^{40}$  при захвате своего *К*-электрона переходит в возбужденное состояние. Время жизни такого ядра очень мало ( $10^{-12}$  сек.), и переход ядра из метастабильного состояния в основное сопровождается рентгеновским излучением, характерным для аргона.

Перестройка электронной оболочки приводит к потере атомом  $K^{40}$  своего валентного электрона, и он приобретает конфигурацию инертного газа  $A^{40}$ .

Таким образом, можно считать установленным, что  $K^{40}$  распадается двумя путями: путем  $\beta$ -распада в  $Ca^{40}$ :



и путем  $K$ -захвата в  $A^{40}$ :



**γ-распад.**  $\gamma$ -превращение не приводит к изменению состава ядра, а представляет собой как бы разрядку возбужденного ядра, отдачу им избыточной энергии. Поэтому термины  $\gamma$ -распад или  $\gamma$ -превращение являются не совсем удачными. Лучше пользоваться термином  $\gamma$ -переход. Наличие  $\gamma$ -перехода связано с представлением о ядерной изомерии. Ядерные изомеры — это ядра, обладающие одинаковыми зарядом и массой, но находящиеся на различных энергетических уровнях. Обычно время существования возбужденного ядра весьма мало, высвечивание происходит мгновенно ( $10^{-13}$  сек.), но в некоторых случаях по квантовомеханическим причинам переход затягивается на довольно продолжительный срок, и тогда изомеры могут быть разделены.

$\gamma$ -лучи представляют собой электромагнитное излучение со всеми характерными для него свойствами. Они не отклоняются в электрических и магнитных полях, распространяются со скоростью света. Энергия их определяется частотой, или длиной волны.

Однако, поскольку излучение их происходит квантами, они могут во многих случаях рассматриваться как поток частиц, или, как говорят в ядерной физике, они проявляют «корпускулярные свойства».

Рассмотрение взаимодействия  $\gamma$ -излучения с веществом показывает, что ионизация, производимая непосредственно  $\gamma$ -квантами, очень мала. Поэтому регистрация  $\gamma$ -излучения ионизационными методами происходит посредством обнаружения ионизации, произведенной электроном, выбитым  $\gamma$ -квантом.

Наиболее удобным методом регистрации  $\gamma$ -излучения и определения его энергии оказался сцинтилляционный.

**Деление.** Деление было впервые обнаружено Ханом и Штрассманом для урана, облученного нейтронами.

Впоследствии Флеров и Петржак открыли спонтанное деление урана.

Деление — процесс распада ядра на две части, близкие по массам, сопровождающийся нейтронным излучением. Распределение образующихся осколков по массам приведено на фиг. 3.

Взаимодействие осколков с веществом напоминает взаимодействие  $\alpha$ -частиц, но пробег осколков еще меньше, а удельная ионизация гораздо больше вследствие большой массы и многозарядности. Импульс, получаемый в ионизационной камере после пролета осколка, в несколько раз превышает импульс от  $\alpha$ -частицы.

Радиоактивные изотопы могут испытывать превращение одним из описанных способов, но могут распадаться и двумя независимыми путями. Так, например, уран претерпевает  $\alpha$ -распад и спонтанное деление, а  $K^{40}$  —  $\beta^-$ -распад и  $K$ -захват.

Существенным свойством радиоактивного процесса является то, что он происходит во времени и строго подчиняется закону распада.

Обозначим количество атомов распадающегося радиоактивного вещества в момент времени  $t$  через  $N$ . Тогда

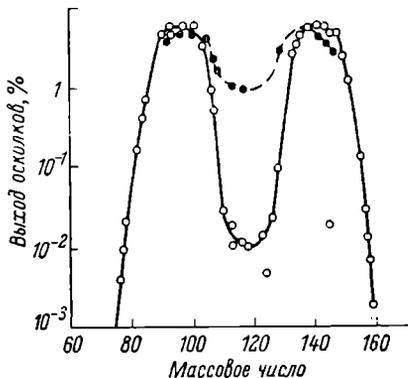
$$dN = -\lambda N dt,$$

где  $dN$  — количество атомов, распавшееся за время  $dt$ , а  $\lambda$  — константа процесса, определяющая долю вещества, распадающуюся в единицу времени.

Разбираемый закон носит статистический характер и может быть применен лишь к достаточно большому количеству атомов.

Для каждого радиоактивного изотопа  $\lambda$  всегда постоянна, что определяет строго постоянную скорость процесса. На практике часто пользуются другим понятием, так называемым периодом полураспада ( $T$ ).

Период полураспада — время, за которое количество атомов убывает вдвое. Период полураспада связан с  $\lambda$  выражением  $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$ . Совершенно очевидно, что период полураспада для каждого радиоактивного изотопа также строго постоянен.



Фиг. 3. Распределение осколков по массам при делении.

Сплошная кривая — деление медленными нейтронами; штриховая — быстрыми.

Для разных радиоизотопов  $T$  варьирует в самых широких пределах — от долей микросекунд до миллиардов лет.

Самым простым способом определения  $T$  является наблюдение постепенного убывания активности радиоактивного изотопа во времени. Но этот метод приложим лишь тогда, когда уменьшение количества распадов за время измерения может быть определено с достаточной точностью, т. е. он не пригоден для изотопов с большими и очень малыми  $T$ . Применение этого метода требует тщательной радиохимической очистки измеряемого изотопа и высокой стабильности аппаратуры.

Для измерения больших  $T$  может быть применен другой метод. Из уравнения радиоактивного распада, переписанного в виде

$$\lambda = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt},$$

следует, что для определения  $\lambda$  необходимо знать количество распадов на единицу веса вещества (отношение  $\frac{dN}{dt}$  к  $N$ ). Естественно, что экспериментатор может иметь в своем распоряжении радиоактивное вещество с большим  $T$  в количестве, легко поддающемся определению. Измерение числа распадов в единицу времени представляет собой сложную задачу. Это проблема так называемого абсолютного счета, т. е. определения не относительной активности, а полного числа распадов. Абсолютный счет требует очень тонких слоев измеряемого радиоизотопа (во избежание поглощения излучения в самом препарате), точного определения телесного угла, в котором производится счет, знания эффективности счетного устройства, т. е. процента сосчитываемых частиц от числа частиц, попавших в детектор.

Измерение числа распадов в единицу времени можно произвести не только путем определения числа излучаемых частиц, но и определением скорости накопления дочернего изотопа. Для этого необходимо знать время, в течение которого накапливался изотоп, и определить его количество. В случаях изотопов с большим периодом полураспада можно использовать так называемый геохимический метод определения константы распада, сущность которого заключается в том, что определяется соотношение материнского и дочернего вещества в геологических образованиях известного возраста. Например, определение константы распада  $\text{Rb}^{87}$  и  $\text{K}^{40}$  первоначально производилось геохимическим методом.

Если период полураспада материнского вещества очень большой, гораздо больше, чем период полураспада дочернего

вещества, то в этом случае можно пренебречь уменьшением количества материнского изотопа и количество дочернего изотопа в любой момент времени будет составлять

$$N_{\text{дочерн}} = N_{\text{матер}} \frac{\lambda_{\text{матер}}}{\lambda_{\text{дочерн}}} (1 - e^{-\lambda_{\text{дочерн}} t}).$$

Предположим, что время  $t$  достаточно велико ( $\geq 10 T$ ). Тогда последнее выражение примет вид:

$$N_{\text{дочерн}} = N_{\text{матер}} \frac{\lambda_{\text{матер}}}{\lambda_{\text{дочерн}}}.$$

Эта формула характеризует собой соотношение количеств материнского и дочернего изотопов в зависимости от их периодов полураспада при наступлении радиоактивного равновесия.

Зная количества равновесных изотопов и период полураспада одного из них, легко вычислить период полураспада другого.

Большая часть природных радиоактивных изотопов образует три генетические цепочки или три радиоактивных ряда, связанные последовательными превращениями (фиг. 4—6). Стрелка, направленная вниз, означает  $\alpha$ -распад; стрелка, направленная вверх направо, —  $\beta$ -распад. Мы сохраняем здесь старые, исторически сложившиеся названия радиоактивных изотопов, поскольку они подчеркивают индивидуальность каждого из изотопов, обусловленную различием их радиоактивных свойств. Рядом с этими названиями (слева) приведены современные названия.

Ряды получили названия от своих родоначальных элементов. Имеется ряд урана (фиг. 4), ряд актиноурана (фиг. 5) и ряд тория (фиг. 6). Все ряды оканчиваются стабильными изотопами свинца.

Поскольку изменение массы происходит лишь при  $\alpha$ -распаде, то массы изотопов, входящих в один ряд, отличаются друг от друга на 4. Поэтому ряды могут носить названия  $4n$ ,  $4n+2$ ,  $4n+3$ . Ряд  $4n+1$  (ряд нептуния) синтезирован искусственно, и мы его не приводим, так как изотопы, входящие в этот ряд, в природных условиях не обнаружены.

Кроме радиоактивных изотопов, входящих в три радиоактивных ряда, в природе существуют одиночные (не образующие цепочек) радиоактивные изотопы, некоторые из них приведены в табл. 1.

92	$U^{238}, U_I$ (уран I) $4.51 \cdot 10^9$ лет		$U^{234}, U_{II}$ (уран II) $2.33 \cdot 10^5$ лет	
91	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
90	$Th^{234}, U_{X1}$ (уран X1) 24.5 дня		$Th^{230}, I_0$ (ионий) $8.3 \cdot 10^4$ лет	
89	$Ac$		$\alpha$	
88	$Ra$		$Ra^{226}, Ra$ (радий) 1590 лет	
87	$Fr$		$\alpha$	
86	$Rn$		$Rn^{222}, Rn$ (радон) 3.825 дня	
85	$At$		$\alpha$	$At^{218}$ неск. сек.
84	$Po$	$Po^{218}, RaA$ (радий A) 3.05 мин.	$\beta$ (0.03%) $\alpha$	$Po^{214}, RaC'$ (радий C') $1.5 \cdot 10^{-4}$ сек.
83	$Bi$	$\alpha$ (99.97%)	$Bi^{214}, RaC$ (радий C) 19.7 мин.	$\beta$ (99.96%) $\alpha$
82	$Pb$	$Pb^{214}, RaB$ (радий B) 26.8 мин.	$\beta$ $\alpha$ (0.04%)	$Pb^{210}, RaD$ (радий D) 22 года
81	$Tl$		$Tl^{210}, RaC''$ (радий C'') 1.32 мин.	$\beta$ $\alpha$ (5 $\cdot 10^{-5}$ %)
				$Pb^{208}, RaG$ (устойчивый изотоп свинца)
				$Tl^{206}, RaE''$ (радий E'') 4.23 мин.

Фиг. 4. Семейство урана.

92	U	$U^{235}, AcU$ (актиноуран) $7.07 \cdot 10^8$ лет				
91	Ra	$\alpha$	$Ra^{231}, Pa$ (протактиний) $3.2 \cdot 10^4$ лет			
90	Th	$Th^{231}, UY$ (уран Y) 24.6 часа	$\beta$	$Th^{227}, RdAc$ (радиоактивный) 18.9 дней		
89	Ac		$Ac^{227}, Ac$ (актиний) 21 год	$\beta(98.8\%)$	$\alpha$	
88	Ra		$\alpha$ (1.2%)	$Ra^{223}, AcX$ (актиний X) 11.2 дня		
87	Fr		$Fr^{223}, AcK$ (актиний K) 21 мин.	$\beta$	$\alpha$	
86	Rn			$Rn^{219}, An$ (актинон) 3.92 сек.		
85	At			$\alpha$	$At^{215}$	
84	Po			$Po^{215}, AcA$ (актиний A) $1.83 \cdot 10^{-3}$ сек.	$\beta(5 \cdot 10^{-4}\%)$	$Po^{211}, AcC'$ (актиний C') $5 \cdot 10^{-3}$ сек.
83	Bi			$\alpha$ (~100%)	$Bi^{211}, AcC$ (актиний C) 2.16 мин.	$\beta(0.32\%)$
82	Pb			$Pb^{211}, AcB$ (актиний B) 36.1 мин.	$\beta$	$Pb^{207}, AcD$ (устойчивый изотоп свинца)
81	Tl				$\alpha$ (99.68%)	$Tl^{207}, AcC''$ (актиний C'') 4.76 мин.

Фиг. 5. Семейство актиноурана.

Th 90	$Th^{232}, Th$ (торий) $1.39 \cdot 10^{10}$ лет		$Th^{228}, RaTh$ (радиоторий) 1.90 лет		
Ac 89		$Ac^{228}, MsTh_2$ (мезоторий 2) 6.13 часа	$\beta$	$\alpha$	
Ra 88	$Ra^{228}, MsTh_1$ (мезоторий 1) 6.7 лет	$\alpha$	$Ra^{224}, ThX$ (торий X) 3.64 дня		
Fr 87			$\alpha$		
Rn 86			$Rn^{220}, Th$ (торон) 54.5 сек.		
At 85			$\alpha$	$At^{218}$ < 1 мин.	
Po 84			$Po^{218}, ThA$ (торий A) 0.158 сек.	$\beta(0.013\%)$ $\alpha$	$Po^{212}, ThC'$ (торий C') $3 \cdot 10^{-7}$ сек.
Bi 83			$\alpha$ (~100%)	$Bi^{212}, ThC$ (торий C) 60.5 мин.	$\beta(66.3\%)$ $\alpha$
Pb 82			$Pb^{212}, ThB$ (торий B) 10.6 часа	$\beta$ $\alpha$ (33.7%)	$Pb^{208}, ThD$ (устойчивый изотоп свинца)
Tl 81				$Tl^{208}, ThC''$ (торий C'') 3.1 мин.	$\beta$

Фиг. 6. Семейство тория.

Т а б л и ц а 1  
Одиночные природные радиоактивные изотопы

Изотоп	Тип превращения	T, годы	Изотоп	Тип превращения	T, годы
H <sup>3</sup>	$\beta^-$	12.41	Ce <sup>142</sup>	$\alpha$	$5 \cdot 10^{15}$
C <sup>14</sup>	$\beta^-$	5720	Nd <sup>144</sup>	$\alpha$	$5 \cdot 10^{16}$
K <sup>40</sup>	$\beta^-, K, \gamma$	$1.25 \cdot 10^9$	Sm <sup>147</sup>	$\alpha$	$1.3 \cdot 10^{11}$
V <sup>50</sup>	K	$4.8 \cdot 10^{14}$	Lu <sup>176</sup>	$\beta^-$	$2.4 \cdot 10^{10}$
Rb <sup>87</sup>	$\beta^-$	$5.0 \cdot 10^{10}$	Ta <sup>180</sup>	$\beta^-, K$	$2 \cdot 10^{13}$
In <sup>115</sup>	$\alpha$	$6 \cdot 10^{14}$	Re <sup>187</sup>	$\beta^-$	$5 \cdot 10^{10}$
Sr <sup>124</sup>	$\beta^-, \beta^-$	$2 \cdot 10^{17}$	Pt <sup>190</sup>	$\alpha$	$5.9 \cdot 10^{11}$
La <sup>138</sup>	$\beta^-, K$	$1.0 \cdot 10^{11}$			

## § 2. ОСНОВЫ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА

Поскольку все радиоактивные процессы протекают с постоянной скоростью, радиоактивные изотопы могут явиться точными индикаторами возраста тех природных образований, в состав которых они входят.

Радиоактивные изотопы, как указывалось ранее, характеризуются, с одной стороны, способностью самопроизвольно распадаться, с другой — оказывать воздействие на окружающее их вещество. Поэтому можно выделить два типа методов: 1) первичные, основанные на вычислении времени по самому процессу радиоактивного распада; 2) вторичные, основанные на изучении явлений, происходящих благодаря действию радиоактивных лучей, при этом вычисление времени производится путем оценки степени воздействия лучей.

**Первичные методы.** Как было ранее указано, существует три радиоактивных ряда, распад которых схематически можно представить в следующем виде:

U—8  $\alpha$  (He)—RaG (урановый свинец с атомным весом 206);

Th—6  $\alpha$  (He)—ThD (ториевый свинец с атомным весом 208);

AcU—7  $\alpha$  (He)—AcD (актиниевый свинец с атомным весом 207).

Распад каждого ряда приводит при наличии радиоактивного равновесия к образованию стабильного изотопа свинца. Ежегодно распадается некоторое, точно установленное количество атомов материнского вещества. Все распадающиеся атомы материнских веществ превращаются в атомы конечных продуктов распада рядов — в свинец. Следовательно, можно точно знать, сколько атомов свинца образуется в течение года из определен-

ного количества материнского вещества. На основании найденных значений для свинца, урана и тория легко вычислить, сколько свинца приходится на одну весовую часть первоначально существовавшего урана. Так как известно количество свинца, производимое 1 г урана в течение года, и количество свинца в минерале или породе, можно, разделив вторую величину на первую, получить время, в течение которого протекало накопление найденного количества свинца. Если же предположить, что уран находился в минерале или породе с момента образования, то полученная величина является характеристикой времени, прошедшего с момента образования данного минерала или породы. Основы метода трубуют, чтобы в течение всего времени не происходило нарушения радиоактивного равновесия. Метод определения возраста пород и минералов по отношению свинца к материнским веществам получил название «свинцового метода». Он может применяться как к минералам, содержащим только уран и актиноуран или торий, так и к минералам, в которых присутствуют все три материнских вещества.

Из рассмотренных схем радиоактивного распада вытекает, что накопление гелия также протекает с постоянной скоростью. Если предположить, что весь образующийся гелий сохраняется в минерале или породе, то количество обнаруженного в них гелия, урана и тория также позволяет вычислить их возраст. Этот метод получил название «гелиевого метода».

В случае незначительного возраста породы или минерала радиоактивное равновесие отсутствует, и тогда методом определения возраста природных образований может явиться определение отношения одного из промежуточных продуктов распада к материнскому веществу. При отсутствии радиоактивного равновесия в урановом ряду можно определить возраст минерала на основании соотношения иония и урана. Так как закон образования иония из урана точно известен, то при условии, что в течение протекшего времени не происходило потерь ни одного из продуктов распада урана, можно рассчитать время, в течение которого происходило накопление найденного количества иония.

За последние годы получили распространение методы определения возраста пород и минералов, основанные на распаде одиночных радиоактивных изотопов. При их распаде образуются стабильные изотопы. Точно так же, как и в первом случае, по количеству образовавшихся продуктов распада можно определить время образования минералов и пород. Практически очень большое применение нашли аргоновый и стронциевый методы. Начинает развиваться осмиевый метод. Представляет

большой интерес успешно применяемый при определении возраста молодых природных образований углеродный метод, основанный не на скорости накопления продуктов распада, а на определении уменьшения относительного содержания  $C^{14}$  при отсутствии его обмена между исследуемым объектом и атмосферой.

**В т о р и ч н ы е м е т о д ы.** Химическое действие, производимое радиоактивными лучами, обусловлено главным образом  $\alpha$ -лучами. Их действие может проявляться при прохождении через твердое и газообразное вещество. В некоторых минералах (таких, как слюды) под микроскопом наблюдаются небольшие, слабо окрашенные круги, получившие название венчиков, ореолов или колец. Если экспериментально изучить действие  $\alpha$ -лучей на такие минералы, то можно установить зависимость интенсивности окраски ореолов от времени воздействия  $\alpha$ -лучей.

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

На вторичные методы сильно влияют внешние факторы, и потому достоверность их значительно меньше первичных. Практически в настоящее время вторичные методы не применяются.

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

Правильность радиоактивного метода определяется достоверностью следующих основных условий:

- 1) радиоактивный распад протекает с постоянной скоростью, не изменявшейся в геологическое время;
- 2) точно известен изотопный состав радиоэлементов родоначальников радиоактивных рядов и конечных продуктов;
- 3) конечные продукты распада радиоактивных рядов стабильны;
- 4) все существовавшие и существующие радиоэлементы нам известны;
- 5) в геологическое время не происходило неизвестных нам ядерных реакций, приводивших к образованию элементов, которые могли бы исказить результаты определения возраста.

Рассмотрение перечисленных выше условий приводит к следующим заключениям.

1. Современные физические представления, основанные на экспериментальных данных, позволяют считать скорость радиоактивного распада в течение геологического времени (в пределах точности современных методов исследования) постоянной величиной.

На постоянство скорости радиоактивного распада в условиях геологического времени указывает ряд опытных данных.

а. Влияние термодинамических факторов. Действие температур от  $-270$  до  $7000^\circ$ , давление свыше  $200$  атм., сильные магнитные поля ( $83\ 000$  гс), бомбардировка космическими лучами не изменяют скорости распада естественных радиоэлементов. Наблюдаемое в некоторых случаях изменение константы  $K$ -захвата для  $\text{Be}^7$  и  $\text{Tc}^{99}$  под действием внешних факторов относится только к элементам с малыми массами.

б. Постоянство дальности пробега  $\alpha$ -частиц в плеохроических ореолах различного возраста. Так как пробеги  $\alpha$ -частиц зависят от константы распада (согласно правилу Гейгера—Нэттола), то отсюда следует, что скорость распада радиоактивных ядер, по крайней мере урана и тория, за последние  $10^9$  лет не изменилась.

в. Тождество результатов определения возраста по различным минералам, полученных разными методами. Этот довод в пользу представления о том, что в геологическое время скорость распада была постоянной, является очень убедительным.

2. Вопрос об изотопном составе родоначальников радиоактивных рядов неоднократно подвергался тщательному экспериментальному изучению и обсуждению. В настоящее время изотопный состав родоначальников радиоактивных рядов можно считать установленным, и вряд ли можно ожидать значительных отклонений от принятых соотношений.

3. Продукты распада (свинец, гелий, аргон  $40$ , стронций  $87$  и др.) практически являются стабильными, т. е. если они и радиоактивны, то их период полураспада по крайней мере больше  $10^{15}$ — $10^{17}$  лет, что не может сказаться при определении возраста.

4. Многочисленные исследования, направленные к отысканию неизвестных нам радиоэлементов, показывают, что радиоэлементы с достаточно большой распространенностью и скоростью распада нам известны. Перечень радиоактивных элементов увеличивается, но это элементы, обладающие либо очень большим периодом полураспада (лютеций, рений, висмут и др.), либо совсем незначительной распространенностью (плутоний,

нептуний). Повлиять на результаты определения возраста они не могут.

5. Изучение возможности существования в геологическое время ядерных реакций, которые могли исказить результаты определения возраста, указывает на малую вероятность подобных процессов. Образующиеся в урановых минералах плутоний и нептуний, а в молибденитах — неустойчивый изотоп  $Tc^{98}$  не могут повлиять на результаты определения возраста существующими методами.

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

В действительности процессы в природе обычно не протекают идеально, и минералы или породы за время своего существования претерпевают значительные вторичные изменения. Поэтому при практическом использовании радиоактивных методов для получения правильных результатов требуется соблюдение добавочных условий, которые являются общими для всех радиоактивных методов и состоят в том, что:

а) необходимо знать точное значение констант распада радиоактивных изотопов, по которым производятся определения возраста (в настоящее время эти константы известны с достаточной точностью);

б) необходимо иметь возможность точно определять содержание радиоактивных изотопов и конечных продуктов распада, по которым производится определение возраста;

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

Кроме только что указанных условий, имеются условия, обязательные для каждого радиоактивного метода в отдельности. Они будут рассмотрены при детальном описании методов.

---

## Глава II

### СВИНЦОВЫЙ МЕТОД

#### § 1. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УРАНЕ, ТОРИИ И СВИНЦЕ

##### Изотопы урана

Известно 5 естественных радиоактивных изотопов урана. Все изотопы урана, за исключением  $U^{239}$ , являются излучателями со следующими периодами полураспада:

Fleming et al., 1951	$\left\{ \begin{array}{l} U^{234} \\ U^{235} \end{array} \right.$	$2.47 \pm 0.016 \cdot 10^7$ лет. $7.13 \pm 16 \cdot 10^8$ лет.
Kienberger, 1949 . . . . .	$U^{238}$	$4.498 \cdot 10^9$ лет.
Seaborg, Perlman, 1948	$\left\{ \begin{array}{l} U^{239} \\ U^{233} \end{array} \right.$	23.5 мин. $1.63 \cdot 10^5$ лет.

Родоначальником уранового ряда является изотоп  $U^{238}$ . Изотоп  $U^{235}$ , или, как обычно его называют, актиноуран, является родоначальником актиниевого ряда. Вопрос о существовании актиниевого ряда разрешен благодаря исследованиям Демпстера (Dempster, 1935, 1936), который установил масс-спектрометрическим путем присутствие  $U^{235}$  в уране, выделенном из природных образований. Найденный Астоном изотоп свинца с массой 207 подтвердил существование актиниевого ряда. В отношении происхождения актиноурана существовало две гипотезы. Согласно первой гипотезе,  $U^{235}$  образовался независимо от изотопа  $U^{238}$ , а согласно второй —  $U^{235}$  образуется из  $U^{238}$  за счет ядерной реакции



Путем определения отношения конечных продуктов распада  $U^{238}$  и  $U^{235}$  — изотопов свинца 206 и 207 в минералах различного возраста — можно судить об отношении изотопов урана, которое было в прошлом, и тем самым проверить первую гипо-

тезу. Нир (Nier, 1939) путем анализа отношения этих изотопов в минералах различного возраста показал, что отношение  $U^{238}/U^{235}$  ранее было значительно меньше, чем в настоящее время (табл. 2).

Эти результаты показали, что  $U^{235}$  находился в веществе Земли с момента ее образования. Постоянство соотношения изотопов урана в различных минералах как земного, так и космического происхождения также подтвердило правильность первой гипотезы. Отношение изотопов  $U^{238}/U^{235}$  оказалось равным  $139 \pm 1$ . Вместе с тем ряд анализов урановых руд на содержание в них  $Pu^{239}$  подтверждает наличие в природных условиях реакции, которая лежит в основе второй гипотезы. Следовательно, в результате облучения  $U^{238}$  нейтронами образуются атомы  $U^{235}$ . Поэтому для различных руд возможны незначительные отклонения в изотопных составах урана, но они не могут быть обнаружены, так как лежат в пределах ошибки опыта.

Правильность приведенной реакции, по которой в природных условиях при облучении  $U^{238}$  нейтронами образуется изотоп  $U^{235}$ , подтверждается установлением многими авторами присутствия в урановых минералах  $Pu^{239}$  (Levine, Seaborg, 1951; Peppard et al., 1951; Старик и др., 19576; Garner et al., 1948; Seaborg, Perlman, 1948). Поэтому следует ожидать наличия в месторождениях, богатых ураном, изотопа  $U^{239}$ . В торисвых минералах должен быть изотоп  $U^{233}$  как продукт реакции  $Th^{232}(n, \gamma) Th^{233}, Th^{233} \xrightarrow{\beta} U^{233}$ .

Следовательно, изотопы  $U^{239}$  и  $U^{233}$  являются естественными изотопами, но ввиду малой распространенности и относительно малых периодов полураспада они не играют роли в геохимии урана.

Изотоп  $U^{234}$  является продуктом распада уранового ряда и обычно находится в радиоактивном равновесии с  $U^{238}$ . Геохимия  $U^{234}$  самостоятельного значения не имеет, но, как мы увидим далее, соотношение  $U^{234}/U^{238}$  в природных образованиях может смещаться под влиянием воздействия внешних факторов, что представляет большой геохимический интерес.

Уран встречается в природных условиях в четырех- и шестивалентном состояниях. Четырехвалентное состояние урана ха-

Таблица 2

Изменение отношения  $U^{238}/U^{235}$  со временем

Время, млрд лет	$U^{238}/U^{235}$
0.0	139.0
0.4	100.2
0.8	72.2
1.2	52.1
1.6	37.5
2.0	26.9

рактенно для минералов, образовавшихся в восстановительной среде. Шестивалентное состояние урана наиболее устойчиво и характерно для зоны окисления. В первичные минералы уран входит в четырехвалентной форме, но затем благодаря процессам окисления и самоокисления образуется шестивалентный уран. В качестве подтверждения можно указать на простейшую реакцию, происходящую благодаря распаду урана в уранините



В конечном итоге в уранините происходит накопление шестивалентного урана. Этот факт послужил основой для кислородного метода определения возраста. Следует отметить, что образованию шестивалентного урана способствуют также процессы выветривания. Все вторичные минералы содержат уран в шестивалентной форме.

Геохимическое поведение шести- и четырехвалентного урана резко различно. Четырехвалентный уран имеет большое сходство в поведении с торием, так как их ионные радиусы очень близки. Совершенно иное поведение шестивалентного урана, который обычно находится в форме уранила и легко образует растворимые комплексы.

Уран является элементом с четным атомным номером и, согласно правилу Оддо—Гаркинса, более распространен, чем

Таблица 3

Содержание урана, тория и свинца в различных типах пород и метеоритах

Породы	Содержание, $10^{-6}$ г/г*		
	U	Th	Pb
Граниты-гранодиориты . . . . .	2.9	10.0	16.0
Базальты . . . . .	0.9	3.2	6.0
Дуниты . . . . .	0.013	0.046	3.0
Тектиты . . . . .	2.0	—	3.0
Каменные метеориты (хондриты) . . . . .	0.10	0.33	0.45
Каменные метеориты (ахондриты) . . . . .	0.12	—	0.45
Паласситы (металлическая фаза) . . . . .	0.64	0.022	—
Троилиты из железных метеоритов . . . . .	0.009	—	10
Железные метеориты (металлическая фаза)	0.001	0.04	0.05

\* Содержание урана и тория для земных пород взято из сводки Аллана (Allan, 1954); свинца — из сводок Виноградова (1955) и Велеполя (Wederohl, 1956); урана и тория для метеоритов — из сводки Вильсона и др. (Wilson et al., 1956); свинца и урана — по данным Старика и др. (1958к, 1959д, 1959е) и Паттерсона (Patterson, 1955).

его ближайшие соседи с нечетными атомными номерами. Распространенность его в земной коре составляет примерно  $3.0 \cdot 10^{-6}$  г/г. Уран часто рассматривают как один из редких элементов, что связано с его рассеянным состоянием. В действительности же он присутствует в земной коре в значительно больших количествах, чем такие элементы, как Cd, Bi, Hg, Ag, I и др.

В табл. 3 приведены величины распространенности урана, тория и свинца в различных породах и метеоритах.

Основная доля радиоактивности изверженных пород определяется акцессорными минералами, такими, как циркон, сфен, апатит и др. Реже встречаются сильно радиоактивные минералы: монацит, ортит, ксенотим, торит и др. (Mache, Vamberger, 1914; Старик, 1938, и др.).

До недавнего времени считалось, что на глубине более 40 км уран отсутствует. Однако в настоящее время наибольшим признанием пользуется гипотеза, согласно которой радиоактивные элементы находятся на значительных глубинах.

### Изотопы тория

Наиболее долгоживущим изотопом тория является  $\text{Th}^{232}$  с периодом полураспада  $1.39 \cdot 10^{10}$  лет (Kovarik, Adams, 1938), он является родоначальником ториевого ряда. Конечным продуктом превращения  $\text{Th}^{232}$  является изотоп свинца  $\text{Pb}^{208}$ .

Среди естественных изотопов тория представляет также интерес при определении возраста изотоп  $\text{Th}^{230}$  (ионий), который образуется при  $\alpha$ -распаде UIII. Период полураспада его  $8.1 \cdot 10^4$  лет, другие естественные изотопы тория ( $\text{Th}^{234}$ ,  $\text{Th}^{231}$ ,  $\text{Th}^{228}$ ,  $\text{Th}^{227}$ ) имеют очень малые периоды полураспада.

Торий по химическим свойствам сходен с цирконием и четырехвалентным церием. Ранее считалось, что торий может существовать лишь в четырехвалентном состоянии, однако в последнее время удалось получить соединения тория в двух- и трехвалентном состояниях.

Четырехвалентный ион тория менее подвержен гидролизу, чем другие четырехвалентные катионы. Сочетание высокого заряда и малой склонности к гидролизу обуславливает большую адсорбционную способность иона тория.

В геохимии тория важным фактором является малая летучесть его соединений.

Торий, как и уран, является оксифильным элементом и сильно концентрируется в кислых породах в течение магматической дифференциации (табл. 3).

В зоне выветривания проявляется резкое отличие в геохимии тория и урана. Причиной этого является практически полная нерастворимость природных соединений тория. В процессе выветривания пород торий переходит все же в какой-то степени в водную фазу, он очень легко адсорбируется на вмещающих породах или осаждается в виде гидроокиси.

Тем не менее водная фаза играет существенную роль в геохимии тория, так как способствует механической дифференциации продуктов выветривания горных пород. Процесс выветривания приводит к образованию россыпей, богатых первичными минералами тория, например монацита.

В табл. 4 указаны основные минералы урана и тория. Большинство минералов очень сложны по составу, и формулы, приведенные в таблице, лишь примерно отражают их состав. Кроме того, следует отметить, что состав и строение радиоактивных минералов определяется временем их существования. Это связано с двумя процессами.

1. С изменением химического состава за счет распада урана и тория. Этот процесс складывается из накопления свинца как конечного продукта распада трех естественных радиоактивных рядов. Количество свинца достигает для древних уранинитов более 20% к весу минерала.

2. С радиохимическим изменением минерала за счет воздействия излучения.

Наиболее ярко это проявляется в нарушении кристаллической решетки при метамиктизации минералов.

### Изотопы свинца

Природный свинец представляет собой смесь четырех изотопов с массами 204, 206, 207, 208. Как было уже указано, три последних изотопа образуются за счет распада родоначальников радиоактивных рядов урана, актиноурана и тория.

Помимо стабильных изотопов радиогенного свинца  $Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}$ , и  $Pb^{208}$ , в природе существуют радиоактивные изотопы свинца, являющиеся членами радиоактивных семейств. В семействе урана —  $Pb^{214}$  (RaB) с периодом полураспада 26.8 мин. и  $Pb^{210}$  (RaD) с периодом полураспада 22 года. В семействе актиноурана —  $Pb^{211}$  (AcB) с периодом полураспада 36.1 мин. В семействе тория —  $Pb^{212}$  (ThB) с периодом полураспада 10.6 часа. Ввиду малых периодов полураспада эти изотопы какого-либо самостоятельного значения в геохимии свинца не имеют.

В результате радиоактивного распада за последние  $3.0 \cdot 10^9$  лет общее количество свинца в земной коре увеличилось более чем

Таблица 4

## Наиболее распространенные уран-торийсодержащие минералы

3 И. Е. Старик	Минералы	Удельный всё	UO <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>
	Безводные окислы				
	Уранинит ( <i>k</i> ·UO <sub>2</sub> , <i>l</i> ·UO <sub>3</sub> , <i>m</i> PbO) . . . . .	6.5—10.8	6.15—7.43	16.08—59.9	0.1—2.15
	Бреггерит [ <i>k</i> (U, Th)O <sub>2</sub> , <i>l</i> ·UO <sub>3</sub> , <i>m</i> PbO] . . . . .	6.9—9.6	38.8—72.25	13.27—41.25	5.6—15.3
	Клевейт [ <i>k</i> (U, Th, UO <sub>2</sub> , Th)O <sub>2</sub> , <i>l</i> ·UO <sub>3</sub> , <i>m</i> PbO] . . . . .	7.5—7.9	19.9—55.4	20.9—46.75	3.0—7.6
	Настуран ( <i>k</i> ·UO <sub>2</sub> , <i>l</i> ·UO <sub>3</sub> , <i>m</i> PbO) . . . . .	4.5—7.5	24—60	22—55	—
	Торианит (Th, U)O <sub>2</sub> . . . . .	6.5—7.5	4.44—14	—	58.4—93.0
	Ураноторианит (Th, U)O <sub>2</sub> , где ThO <sub>2</sub> /UO <sub>2</sub> =1:1 . . . . .	6.5—7	35.7—38	—	38.5—59
Водные окислы					
	Беккерелит (3UO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O) . . . . .	5.1—57	—	82—90	—
	Скупит (4UO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O) . . . . .	4.8—5.0	—	79—89	—
	Кюриит (2PbO·5UO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O) . . . . .	5.2—7.12	—	65—74	12.06
Силикаты					
	Соддит (12UO <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.6—4.6	—	85—86	—
	Непадевит (U <sup>4+</sup> , Y, Ce, Th)U <sup>6+</sup> (Ca, Mg, Pb)·[(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ]( <i>n</i> H <sub>2</sub> O) . . . . .	4.8—3.6	0.6—21.0	30—60	0.03—0.3
	Складовскит (Mg)(LO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>1/2</sup> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·7H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.5—3.7	—	58—65	—
	Уранофан (CaO·2UO <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.8—4.0	—	60—67	—
	Бета-Уранотил [Ca(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (SiO <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )](OH) <sub>2</sub> ·5.5H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.9—4.0	—	64—66	—
	Купроскладовскит [Cu(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ·Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·6H <sub>2</sub> O] . . . . .	—	—	65	—
	Казолит (PbO, UO <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O) . . . . .	5.3—6.0	—	43—49	—
	Торит и оранжеит (ThSiO <sub>4</sub> ) . . . . .	—	—	1—9	66
	Ураноторит, разновидность торита . . . . .	—	—	15	46
	Макинтошит, силикат (Th, U, Pb, и Th) . . . . .	—	—	18—20	36—42

Таблица 4 (продолжение)

Минералы	Удельный вес	UO <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>
Ортит, силикат (Al, Fe, Ca, Th, TR) . . . . .	—	—	0.1	2
Чевкениит, титаносиликат редких земель . . . . .	—	—	—	До 20
Циртолит, силикат (Zr, Ca, и TR) . . . . .	—	—	2.4	0.3
Итриалит, силикат (Y, Th) . . . . .	—	—	0.7—1.4	70
Циркон (ZrSiO <sub>4</sub> ) . . . . .	—	—	0—0.9	0—2
Малакон, состав близок к циркону . . . . .	—	—	—	1.15
Альвит, разновидность циртолита . . . . .	—	—	—	4.95
Триолит, фторосиликат . . . . .	—	—	0.06	5—8
Эрдманиит, боросиликат . . . . .	—	—	—	9.9
Карбонаты				
Резерфордин (UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> CO <sub>3</sub> , продукт изменения настурана . . . . .	4.8	—	87—83	—
Шарпит [5(UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> CO <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> (OH) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O] . . . . .	3.4	—	81	—
Ураноталит [Ca <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (8—9)H <sub>2</sub> O] . . . . .	—	0.00	40—42	—
Сульфат-карбонаты				
Шрекингерит { (3CaO·Na <sub>2</sub> O·UO <sub>3</sub> ·3CO <sub>2</sub> ·SO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O) . . . . . } { (3CaO·NaF·UO <sub>3</sub> ·3CO <sub>2</sub> ·SO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O) . . . . . }	2.47—2.51	—	29—33	—
Сульфаты				
Циппеит [2UO <sub>3</sub> ·SO <sub>3</sub> (4—8)H <sub>2</sub> O] . . . . .	3.4—3.6	—	51—79	—
Ураконит (3UO <sub>3</sub> ·SO <sub>3</sub> ·14H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.7—3.9	—	66—72	—
Уранопилит [6UO <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (16—17)H <sub>2</sub> O] . . . . .	3.75—3.9	—	77—82	—
Бега-уранонилит (6UO <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O) . . . . .	—	—	82.4	—
Поганиит [2(UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> SO <sub>4</sub> Cu(OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O] . . . . .	3—3.32	—	36—61	—

Таблица 4 (продолжение)

Минералы	Удельный вес	UO <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>
Фосфаты				
Фосфуранил { [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O] . . . . . } { (Ca <sub>3</sub> )(UO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O . . . . . }	~3.0	—	72—77	—
Отенит (CaO·2H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·8H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.05—3.50	—	55—63	—
Салеит (MgO·2UO <sub>3</sub> ·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·8H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.27—3.30	—	60—63	—
Ураноцирцит [Ba(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+2</sup> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O] . . . . .	3.5—3.53	—	56.0	—
Торбернит (CuO·2UO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·12H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.2—3.6	—	57.0	—
Давиндит (стасит) (3PbO·5UO <sub>3</sub> ·2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·12H <sub>2</sub> O) . . . . .	5.03	—	55.0	—
Монацит, ортофосфат цериевых редких земель CePO <sub>4</sub> . . . . .	5	—	0—0.8	До 25
Ксенотим (YPO <sub>4</sub> , Ce, Fe, Ca, Si, Th, U) . . . . .	—	—	0.5—3	0.5—3
Арсенаты				
Трегерит (UO <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·12H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.23—3.30	—	65—55	—
Новачекит (Mg2UO <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O) . . . . .	3.25	—	59	—
Цейнерит (CuO·2UO <sub>3</sub> ·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·12H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.2	—	51	—
Метацейнерит [Cu(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+2</sup> (As <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (5—8)H <sub>2</sub> O] . . . . .	3.67—3.79	—	53—58	—
Вальдурит (UO <sub>3</sub> ·2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·3H <sub>2</sub> O) . . . . .	5.65—5.95	—	16—20	—
Ванадаты				
Ферганит (3UO <sub>3</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·6H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.31	—	69	—
Уванит (2UO <sub>3</sub> ·3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·15H <sub>2</sub> O) . . . . .	—	—	40	—
Карнотит (K <sub>2</sub> O·2UO <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·3H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.7—4.5	—	47—64	—
Тюямунит (CaO·2UO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·8H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.4—3.7	—	52—63	—

Таблица 4 (продолжение)

Минералы	Удельный всс	UO <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>
<b>Молибдаты</b>				
Молуранит (UO <sub>2</sub> ·2UO <sub>3</sub> ·5MoO <sub>3</sub> ·12H <sub>2</sub> O) (?) . . . . .	—	—	42	—
Иригивит (UO <sub>3</sub> ·2MoO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O) . . . . .	3.84	—	42	—
<b>Танталониобаты</b>				
Фергюсонит [Y, Ce (Fe, U) (Nb, Ta) O <sub>4</sub> ] . . . . .	4.45—5.8	—	0.1—8.0	1.0—5.0
Пирохлор (Na <sub>2</sub> Ca)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O, OH, F) . . . . .	4.1—5.4	—	2.6—8.4	Следы—5.0
Элсвортит (UO <sub>2</sub> ) <sup>+2</sup> (Ca, Fe)(Nb, Ta, Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O (?) . . . . .	3.6—3.75	—	10—20	0.10
Менделеевит (UO <sub>2</sub> ) <sup>+2</sup> (Ca, Fe)(Nb, Ta, Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O (?) . . . . .	3.8—4.8	—	6—26	0.28
Бетафит [Cu(UO <sub>2</sub> ) <sup>+2</sup> (Fe)](Nb, Ta, Ti) <sub>3</sub> (O, OH) <sub>9</sub> (?) . . . . .	5.24	—	21.0	—
Самарскит (Y, Er, Ce)(U <sup>+4</sup> , Fe <sup>+2</sup> )(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	5.2—5.7	—	1.9—17	0.63—3.64
Хлопинит (Y, U <sup>+4</sup> , Fe <sup>+2</sup> )(Nb, Ti, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (?) . . . . .	5.24	—	8.12	2.2
Ампагабент, танталониобат урана, редких земель, железа . . . . .	3.34—4.78	—	6.72—19.4	0.6—2.7
Иттроколумбит [Fe, Mn, Y, U](Nb, Ta)O <sub>4</sub> . . . . .	5.5	—	3.1	2.65
Виикит (Y, Ce)(U <sup>+4</sup> , Fe, Ca)(Nb, Ta, Ti, Si) <sub>2</sub> ·(O, OH) <sub>6</sub> (?) . . . . .	3.51—5.1	—	0.25—20	0.1—5.5
<b>Титанаты</b>				
Браннерит (U, Ca, Fe, Y, Th) <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> . . . . .	4.5—5.43	—	11.0—43	0.3—8.5
Лодочникит 2(U, Th)O <sub>2</sub> ·3UO <sub>3</sub> ·14TiO <sub>2</sub> . . . . .	5.43—5.55	—	43—52	3.9—4.1
Иттрокразит, титанат иттрия, тория и урана . . . . .	4.8	—	2.5	8.75

на 20%, а за время существования Земли, если принять ее возраст в  $4.5 \cdot 10^9$  лет, примерно в 2 раза.

Как видно из табл. 3, распространенность свинца уменьшается при переходе от кислых пород к основным. Так, дуниты содержат  $3 \cdot 10^{-6}$  г/г свинца, что в 5—10 раз меньше, чем в гранитах. Распределение свинца в глубинных сферах Земли неизвестно, но если провести аналогию между различными сферами Земли и метеоритами, то данные по метеоритам представляют особый интерес. Рассмотрение табл. 3 и 5 показывает, что в каменных метеоритах свинца содержится меньше, чем в любых земных породах, а металлическая фаза метеоритов содержит свинца еще меньше. Троилиты же (сульфидные минералы метеоритов) обогащены свинцом до  $1 \cdot 10^{-5}$  г/г, а иногда и больше. В целом для Земли отношение  $Pb/U=6$  и  $Pb/Th=1.6$ . Отношение  $Pb/U$  уменьшается по ходу магматической дифференциации. В породах последней стадии дифференциации содержание свинца становится меньше. Несмотря на обилие рудных месторождений свинца, основная его масса находится в рассеянном состоянии. В табл. 5 приводятся данные для среднего содержания свинца в некоторых породообразующих минералах и породах.

Таблица 5

Среднее содержание свинца в некоторых породах и минералах (Wedepohl, 1956)

Порода, минерал	Среднее содержание, $10^{-6}$ г/г
<b>Изверженные породы</b>	
Кальциевый полевой шпат и слюда . . . . .	2.5
Полевой шпат пегматитов . . . . .	10
Оливины и кварц . . . . .	0.1
Граниты . . . . .	1.9
Гранодиориты . . . . .	1.5
Диориты . . . . .	1
Базальты . . . . .	0.6
Ультрабазальты . . . . .	0.3
<b>Осадочные породы</b>	
Неокеанические глинистые породы	
Донные глины (Атлантический океан) . . . . .	4.3
Донные глины (Тихий океан) . . . . .	14
Песчаники . . . . .	0.7
Известняки и доломиты . . . . .	0.9

Как видно из табл. 5, наибольшее количество свинца содержится в полевых шпатах и слюдах. В этих породообразующих минералах свинец может замещать в кристаллической решетке калий. Например, вместо полевого шпата ( $KAlSi_3O_8$ ) может образовываться свинцовый полевой шпат ( $PbAl_2Si_2O_8$ ). Это происходит вследствие близости ионных радиусов  $K^+$  и  $Pb^{+2}$  (Schiebold, 1931; Rankama, Sahama, 1950).

Т а б л и ц а 6

## Распространенность изотопов свинца в земной коре

Происхождение свинца	Изотопный состав свинца, %			
	204	206	207	208
Свинец из донных отложений (среднее из 6 анализов) . . . . .	1.34	25.35	20.95	52.40
Свинец из третичных и четвертичных галенитов (среднее из 30 анализов) . . . . .	1.35	25.20	21.15	52.30

Распространенность изотопов свинца в земном веществе определялась многими исследователями (Nier et al., 1941; White, Cameron, 1948; Dibeller, Mohler, 1951; Patterson et al., 1953b, и др.). Так как изотопный состав свинца может варьировать в образцах различного происхождения, то эти определения не могли отражать истинной распространенности изотопов свинца в Земле. В табл. 6 приводятся наиболее вероятные данные для современной распространенности изотопов свинца в земной коре.

Изотопный состав свинца из донных илов Тихого океана, по-видимому, наиболее близко соответствует средней распространенности изотопов свинца в земной коре, так как источником его образования являлись значительные площади окружающих пород. Изотопный состав этого свинца очень близок к среднему изотопному составу 30 свинцов, выделенных из галенитов четвертичного и третичного возраста. Для понимания геохимии свинца необходимо учитывать особенности образования его изотопов. К накоплению изотопов свинца в породах и минералах приводит радиоактивный распад. Для изотопов свинца  $Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}$  и  $Pb^{208}$  это накопление происходит с разной скоростью, что обуславливается различными периодами полураспада материнских радиоэлементов.

### Классификация природного свинца по его изотопному составу

В зависимости от происхождения изотопов свинца в настоящее время различают разные типы свинца: «первозданный», «первоначальный», «радиогенный», «обыкновенный», который в свою очередь подразделяется на «первичный», «рудный», «аномально рудный» и «примесный».

**«Первозданный» и «первоначальный» свинец.** По существующим представлениям некоторая часть свинца образовалась вместе со всеми элементами.

В момент своего образования свинец обладал изотопным составом, характерной особенностью которого являлось относительное обогащение изотопом  $Pb^{204}$ . Такой свинец обозначают термином «первозданный».

Вместе со всеми другими элементами, помимо свинца, образовались ядра урана, актиноурана, тория, которые при распаде превращаются в так называемые радиогенные изотопы свинца. Так как с момента образования элементов до времени образования Земли прошел какой-то промежуток времени, то изотопный состав свинца, вошедшего в материал, из которого формировалась Земля, должен был отличаться от первозданного состава обогащением изотопами  $Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}$  и  $Pb^{208}$ .

Свинец с изотопным составом, отвечающим времени образования Земли, называют «первоначальным». Если процесс образования Земли был кратковременным (порядка десятков миллионов лет) по сравнению со временем ее дальнейшего формирования, то в любой части Земли изотопный состав первоначального свинца должен быть одинаковым. Если же процесс образования Земли длился в течение сотен миллионов или нескольких миллиардов лет, то изотопный состав свинца должен быть различным в разных участках Земли. С течением времени он должен все больше отклоняться от изотопного состава первоначального свинца.

Длительность формирования Земли до современного ее состояния можно оценить исходя из того, что наиболее вероятный возраст Земли 4.5 млрд лет (Patterson, 1956; Старик и др., 1958к), а возраст наиболее древних участков суши порядка 3.5 млрд лет (Collins et al., 1954; Герлинг, 1959), следовательно, дифференциация Земли происходила в течение первых 1—1.5 млрд лет.

Изотопный состав первоначального свинца можно было бы установить, если бы нашли такой природный материал, который, во-первых, представлял бы собой остатки первичного вещества, а во-вторых, содержал бы минимальное количество урана и то-

рия. Этим условиям могут удовлетворять железные метеориты в том случае, если они не представляют собой осколков какой-то гипотетической планеты, в которой могли происходить процессы дифференциации или какие-либо другие, влияние которых оценить невозможно.

Свинец в железных метеоритах, практически не содержащих урана и тория, должен иметь изотопный состав, приближающийся к изотопному составу первоначального свинца.

Как было показано Паттерсоном (Patterson, 1956) и Стариком с сотрудниками (1959ж, 1959з), изотопный состав свинца, выделенного из 3 железных метеоритов, в значительной степени обогащен изотопом свинца  $^{204}\text{Pb}$  (табл. 7). В земных условиях большим содержанием изотопа свинца  $^{204}$  обладает древнейший свинец. Так, например, свинец из рудника Розетта (Collins et al., 1952а), по-видимому, отражает наиболее древний участок земной коры.

В табл. 7 приведены данные различных авторов по изотопному составу первоначального свинца, полученные экспериментальным и теоретическим путями.

Теоретические расчеты Холмса, Балларда, Стенли и Коллинса с сотрудниками, по-видимому, мало обоснованы, так как они опирались на небольшое количество данных по изотопному составу обыкновенного свинца и в этих расчетах были сделаны довольно произвольные допущения.

В. В. Чердынцев, исходя из возраста Земли в 4.7 млрд лет, вычисленного им на основе относительной распространенности четных и нечетных ядер и кривых накоплений изотопов свинца в земной коре во времени, получил для изотопного состава первоначального свинца следующие результаты.

Если современный изотопный состав свинца  $\text{Pb}^{201}=1$ ;  $\text{Pb}^{206}=18.50$ ;  $\text{Pb}^{207}=15.69$ ;  $\text{Pb}^{208}=38.51$ ; то 4.7 млрд лет назад он был:  $\text{Pb}^{204}=1$ ;  $\text{Pb}^{206}=8.05$ ;  $\text{Pb}^{207}=7.8$ ;  $\text{Pb}^{208}=27.09$ .

Оценка изотопного состава первоначального свинца, произведенная Виноградовым с сотрудниками (1952), отличается самым маленьким отношением изотопов  $206/204$ ,  $207/204$  и  $208/204$ . Авторы опирались на 57 анализов галенитов. Вычисления производились методом наименьших квадратов.

Наиболее наглядное представление об эволюции обыкновенного свинца в земной коре со временем можно получить из графика (фиг. 7), по данным Рассела с сотрудниками (Russell et al., 1954). Эти авторы определили изотопный состав первоначального свинца методом изохрон на основании около 200 анализов свинца из свинцовых минералов, а также и данных, полученных для изотопного состава свинца из гранитов, базальтов и метеоритов.

Все упомянутые расчеты основываются на предположении постоянства отношения  $Pb/U$  в магматических расплавах. Это предположение требует доказательств, так как в каждой материнской магме это отношение может различаться и изотопный состав свинца в образовавшихся породах должен быть различным в зависимости от времени их образования и содержания урана в магме.

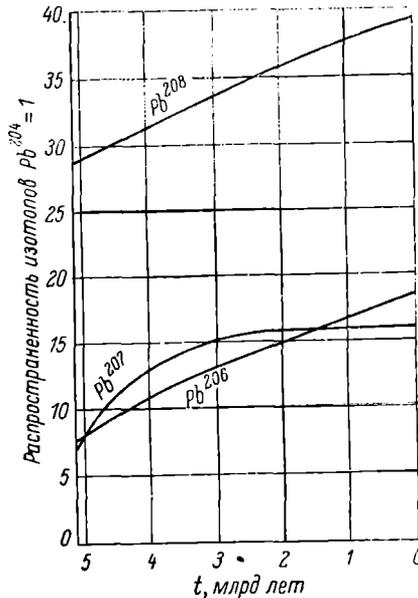
Из табл. 7 видно, что разброс в изотопном составе свинца, принимаемого различными авторами за первоначальный, чрезвычайно велик.

Наиболее вероятно, что первоначальный свинец Земли обладал изотопным составом, близким к изотопному составу свинца из железного метеорита Каньон Дьявола.

**Радиогенный свинец.** Под «радиогенным» свинцом подразумевается такой свинец, который образуется при радиоактивном распаде урана и тория в минералах. Именно в этом смысле понимают радиогенный свинец все исследователи, занимающиеся определением абсолютного возраста геологических формаций.

Радиогенный свинец является составной частью свинца любого происхождения. По-видимому, нельзя найти такие образцы свинца земного или космического происхождения, которые не были бы в незначительной степени загрязнены радиогенным свинцом. Накапливаясь за счет распада урана и тория в сложившихся космических телах, а затем, подвергаясь различным вторичным процессам дифференциации, миграции и т. д., радиогенный свинец вместе с первозданным образует первоначальный, а затем и обыкновенный свинец.

Изотопный состав радиогенного свинца был впервые определен Астоном (Aston, 1929) на образце бреггерита из Норвегии. В дальнейшем Нир и другие определили изотопный со-



Фиг. 7. Изменение изотопного состава свинца в земной коре со временем.

Таблица 7

## Изотопный состав первоначального свинца по данным разных авторов

Изотопный состав ( $Pb^{204} = 1$ )			Местонахождение и методы вычисления	Автор
206	207	208		
12.55	14.27	37.78	Рудник Розетта, Трансвааль, Южная Африка.	Collins et al., 1954.
14.65	14.65	34.48	Ивигтут, Гренландия.	Nier et al., 1941.
14.27	14.64	32.90	Кинон-Ковиала, Финляндия.	Виноградов и др., 1952.
9.55	10.38	29.54	Метеорит Каньон Дьявола (тро- илит).	Patterson, 1956.
9.7	10.5	29.3	То же (металлическая фаза).	Patterson et al., 1953.
9.43	10.58	29.80	То же.*	Старик и др., 1959ж, 1959з.
10.945	13.51	—	Вычислено методом постепенных приближений на базе анали- зов обыкновенного свинца Нира.	Holmes, 1946a.
11.86	13.86	0.56	Вычислено методом наименьших квадратов на базе анализов Нира.	Bullard, Stanley, 1949.
11.33	13.55	—	Вычислено методом наименьших квадратов с использованием данных Нира и своих по гра- фику, составленному исходя из возраста Земли, равного 3.5 млрд лет.	Collins et al., 1953.
8.05	7.8	27.09	Возраст Земли принят в 4.7 млрд лет, синхронные свинцы (200 анализов) экстраполированы до этого возраста.	Чердынцев, 1956a.
7.85	6.54	29.0	Использовано около 200 анали- зов, включая значение, полу- ченное для свинца из гранит- тов, базальтов и метеоритов.	Russell et al., 1954.
4.6	4.8	24.2	Определен методом изохрон на основе обработки 57 образцов галенитов.	Виноградов и др., 1952.

\* В главе IX приведены результаты анализов 14 железных метеоритов.

Таблица 8

## Изотопный состав свинца некоторых радиоактивных минералов

Минерал, местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав, %				Автор
	U	Th	Pb	204	206	207	208	
Урановая смолка, Шинколобве, Катаंगा (Конго) . . . . .	74.9	—	6.7	—	94.25	5.70	0.042	Nier, 1939.
Урановая смолка, рудник Ричарда, Колорадо . . . . .	19.46	0.22	2.51	0.97	34.88	16.63	37.52	} Kulp et al., 1954.
Уранинит, Конго . . . . .	72.51	0.008	6.62	0.01	94.0	5.90	0.06	
Уранинит, рудник Сеншайт Келлог, Айдахо . . . . .	22.81	—	3.7	0.54	69.20	12.42	17.84	Kerr, Kulp, 1952.
Циркон, Корсунь, Украина . . . . .	0.035	0.02	0.057	0.57	56.66	13.74	25.03	Виноградов и др., 1957a.
Циркон, Онтарио . . . . .	0.265	0.218	0.046	0.01	85.35	6.39	8.26	Tilton et al., 1955.
Монацит, Европейская часть СССР . . . . .	0.069	11.26	1.03	0.023	3.01	0.59	96.47	} Комлев и др., 1955.
	0.152	2.3	0.3	0.04	18.75	2.65	78.65	
Торит, Брейвик, Норвегия . . . . .	0.45	30.10	0.35	0.057	5.00	1.14	93.90	Nier, 1939.
Торит, Тведестран, Норвегия . . . . .	—	—	—	0.003	55.48	3.45	41.05	Ehrenberg, 1953.

став 29 образцов радиогенного свинца и использовали свои результаты для расчета возраста минералов по отношениям:  $Pb^{207}/Pb^{206}$ ,  $Pb^{206}/U^{238}$ ,  $Pb^{208}/Th^{232}$  (Nier, 1939; Nier et al., 1941).

После этих работ определение изотопного состава свинца из минералов с целью определения их возраста получило широкое распространение.

Минералы, содержащие только радиогенный свинец, встречаются редко; практически все они в какой-то степени загрязнены обыкновенным свинцом.

Изотопный состав радиогенного свинца зависит от содержания урана и тория в минерале и от его возраста.

В табл. 8 приведены данные по изотопному составу свинца некоторых урановых и ториевых минералов. Каждый тип минерала представлен двумя анализами, характеризующими степень чистоты и степень загрязненности радиогенного свинца. Иногда встречаются урановые минералы, не содержащие тория и практически не содержащие обыкновенного свинца, т. е.  $Pb^{204}$  и  $Pb^{208}$  отсутствуют. Некоторое приближение к такому случаю можно видеть на примере образца урановой смолки из Шинколовбе. В то же время урановая смолка может быть в значительной степени загрязнена обыкновенным свинцом, например смолка из рудника Ричарда, Колорадо. Ураниниты, загрязненные в сильной степени обыкновенным свинцом, не встречаются. Как видно из табл. 8, загрязненность циркона обыкновенным свинцом также может быть различна. Украинский циркон почти в 60 раз более обогащен обыкновенным свинцом по сравнению с цирконом из Онтарио (США).

При определении абсолютного возраста стараются использовать такие минералы, в которых содержание обыкновенного свинца было бы минимальным.

**Обыкновенный свинец.** Первозданный свинец, смешиваясь в различных соотношениях с радиогенным свинцом, образует «обыкновенный» свинец. В зависимости от того, когда этот свинец отделился от своей материнской магмы, следует рассматривать различные виды обыкновенного свинца. Так, первоначальный свинец тоже можно считать обыкновенным свинцом.

По-видимому, в расплавленной первичной магме свинец находился в единой форме и при дифференциации и образовании твердой фазы вошел во все слагающие породу минералы с идентичным изотопным составом. Аналогичным образом все минералы пегматитов должны обладать первичным свинцом одинакового изотопного состава. Конечно, все это правильно при условии, что время застывания и образования твердой фазы

ничтожно мало по сравнению со временем дальнейшей жизни минералов и пород. Свинец, вошедший в минерал или породу в момент кристаллизации, называют «первичным свинцом».

Первичный свинец, попадая в зону урановой или ториевой минерализации, подвергается различным вторичным процессам и, отлагаясь, может обогащаться радиогенными изотопами. Такой свинец называют «аномальным рудным свинцом».

Различия в изотопном составе рудного свинца определяются следующим.

1. Свинцовые руды могут отделиться от своих исходных магм или кристаллических пород в различное время и вследствие этого содержать различные количества радиогенного свинца.

2. Исходные породы или магмы могут содержать различные количества урана и тория.

3. Промежуточные члены радиоактивных рядов могут мигрировать из пород прежде, чем они превратятся в свинец.

4. Свинцовые руды могут подвергаться геологическим процессам, которые приводят к смещению изотопного состава свинца.

До развития масс-спектрометрического анализа об изотопном составе свинца судили по изменению атомного веса. На основании постоянства атомного веса рудного свинца Холмс (Holmes, 1937) пришел к выводу, что свинцовые руды происходят из глубинных частей литосферы и не связаны с изверженными породами. Однако, как показал автор (Старик, 1938), постоянство атомного веса еще не указывает на постоянство изотопного состава.

После появления первых данных Нира по изотопному составу рудных свинцов большинство исследователей пришло к выводу, что рудный свинец происходит из изверженных пород. Кивил (Keevil, 1938a, 1938b) и Холмс (Holmes, 1938) в дальнейшем согласились с этой точкой зрения.

В пользу представления о том, что рудный свинец происходит из пород гранитной группы, говорит тот факт, что большинство свинцовых минералов в земной коре связаны с этой группой пород. Однако существуют месторождения, которые по всем данным не находятся в связи с изверженными породами (Bullard, Stanley, 1949; Cannon, 1950). Возможно, что связь большинства свинцовых минералов с гранитами случайна. В настоящее время вопрос о происхождении свинцовых руд недостаточно изучен (McCrady, 1952).

При решении вопроса о генезисе свинцовых руд большой интерес представляет изучение изотопного состава свинца из

пород в совокупности с данными по содержанию в них урана, тория и свинца.

Изотопный состав свинца в породах определяется:

- 1) содержанием и изотопным составом первичного свинца;
- 2) содержанием в породообразующих минералах урана и тория;
- 3) возрастом исследуемой породы;
- 4) наличием во время существования этой породы различных вторичных процессов, например процессов выветривания, диффузии, изотопного обмена, эманирования и т. д.

Исходя из этого, можно предполагать, что в кислых породах свинец должен обладать более радиогенным изотопным составом, чем в основных и ультраосновных породах, так как для основных пород отношение  $Pb/U$  в среднем почти на порядок выше, чем для кислых. По существующему мнению, происхождение основных и ультраосновных пород не связано с сиалической оболочкой Земли, поэтому если пренебречь обменом между сиалической оболочкой и глубинными сферами Земли, можно ожидать, что изотопный состав свинца основных пород должен быть ближе к изотопному составу первоначального свинца.

В настоящее время имеется недостаточное количество определений изотопного состава свинца в породах. Это связано с большими методическими трудностями при выделении свинца из пород. Все имеющиеся в настоящее время данные приведены в табл. 9.

Кислые породы представлены в основном гранитами из Центрального Тянь-Шаня. Образование этих гранитов относится к каледонской эпохе складчатости.

Как правило, образцы, содержащие относительно много урана ( $n \cdot 10^{-5}$  г/г), обнаруживают свинец, несколько обогащенный радиогенными изотопами. Эти граниты сравнительно молодые (300—400 млн лет), поэтому добавка радиогенного свинца на фоне большого общего содержания свинца не может значительно повлиять на изотопный состав валового свинца. Для более древних гранитов можно ожидать более существенные сдвиги в изотопном составе свинца в сторону обогащения радиогенными изотопами. Это действительно наблюдается в некоторых редких случаях, например гнейсо-гранит из Питкранты.

Основные породы по сравнению с кислыми обнаруживают менее радиогенный изотопный состав свинца, так как содержат урана почти на порядок меньше.

В табл. 9 приводятся данные по содержанию и изотопному составу свинца и в осадочных породах.

Таблица 9

## Радиохимическая характеристика и изотопный состав свинца различных земных пород и метеоритов

Образец, местонахождение	Содержание, 10 <sup>-6</sup> г/г			Изотопный состав свинца (Pb <sup>201</sup> = 1)			Автор
	U	Th	Pb	Pb <sup>209</sup>	Pb <sup>207</sup>	Pb <sup>208</sup>	
Кислые породы							
Гранит № 1102, восточный Терской Ала-Тау . . . . .	12.6	20	22	21.16	16	40	} Соботович, 1958.
Гранит № 150, Киргизский хребет . . . . .	6	56	25	19.40	15.49	38.38	
Гранит № 3050, юго-восточный Терской Ала-Тау . . . . .	14.3	30	20	20.71	16.39	39.43	
Гранит № 149, Киргизский хребет . . . . .	10.2	68	81	20.60	16.40	41.30	
Гранит № 1103, восточный Терской Ала-Тау . . . . .	12.9	35	28	20.36	16	39.00	
Гранит № 1106, восточный Терской Ала-Тау . . . . .	11.4	32	26	20.85	16.00	40.08	
Гранит № 1110, восточный Терской Ала-Тау . . . . .	23.2	30	24	22.45	16.11	39.83	
Гранит № 2813а, центральный Терской Ала-Тау . . . . .	4	26	22	19.51	16.19	39.62	
Гранит № 3048, центральный Терской Ала-Тау . . . . .	3.6	25	60	19.46	15.91	39.29	
Гранит № 173, западный Терской Ала-Тау . . . . .	3.5	29	39	19.35	15.85	38.90	
Гранит № 253, западный Терской Ала-Тау . . . . .	6.6	50	50	19.12	16.38	40.05	
Гранит № 430, Терской Ала-Тау . . . . .	—	—	—	19.50	17.35	40.80	
Гнейсо-гранит № 239, северо-восточный Терской Ала-Тау . . . . .	1.4	9	24	18.29	15.74	38.50	
Гранит № 276, северо-восточный Терской Ала-Тау . . . . .	2.9	8	71	17.80	15.69	38.40	
Гранит № 1108, восточный Терской Ала-Тау . . . . .	12.3	35	38	19.61	14.80	37.60	
Измененный гранит № 350, Тянь-Шань . . . . .	2.9	42	4.3	26.47	16.20	45.60	
Гранит, п. Черновинский, Алтай . . . . .	15.2	36	—	18.48	15.98	37.45	
Гранодиорит, Алтай . . . . .	2.0	—	80	17.90	14.90	37.40	Данные Соботовича. Соботович, 1958. Виноградов, 1955.

Таблица 9 (продолжение)

Образец, местонахождение	Содержание, 10 <sup>-9</sup> г/г			Изотопный состав свинца (Pb <sup>204</sup> = 1)			Автор
	U	Th	Pb	Pb <sup>206</sup>	Pb <sup>207</sup>	Pb <sup>208</sup>	
Гранит, Ванисин-Саари, Карелия . . . . .	3.0	15	—	18.68	16.11	40.54	} Соботович, 1958.
Гнейсо-гранит, Питкяранта, Карелия . . . . .	—	—	38	21.50	16.35	45.20	
Гнейсо-гранит, Питкяранта, Карелия . . . . .	7.5	22	27	26.40	17.40	46	} Соботович, 1958.
Гранит, Рапакиви, Карелия . . . . .	6.0	22	50	17.55	15.64	37	
Гранит Токовский, Украина . . . . .	—	—	—	31.92	19.30	61.40	} Соботович, 1958.
Аляскитовый гранит, Тори-Хилл, Онтарио . . . . .	2.7	41.9	9.3	20.25	15.65	48.73	
Гранит, Мутухе, Камчатка . . . . .	3.5	—	15	20.5	17.10	42.22	} Соботович, 1955.
Плагиоклазовый сиенит . . . . .	—	—	—	145.8	24	56	
Лейкогранит, Рубидоу . . . . .	7.1	—	10.8	19.44	15.61	—	} Patterson et al., 1956.
Гранодиорит, Вудсон . . . . .	2.1	—	9.4	18.87	15.58	—	
Основные породы							
Амфиболит, Велимяки, Карелия . . . . .	0.5	3.0	—	18.25	15.60	38.80	} Соботович, 1958.
Диорит, Велимяки, Карелия . . . . .	—	—	—	21.40	14.60	37.10	
Перидодит, Урал . . . . .	0.5	3.0	—	19.15	16.54	39.80	} Соботович, 1958.
Базальт, Тянь-Шань . . . . .	1.4	6.0	4.2	18.62	15.41	37.90	
Плато-базальт, лава Шошонн . . . . .	0.65	2	6.2	18.12	15.45	38.08	} Patterson et al., 1953a.
Кварцевый альбитофир, Алтай . . . . .	1.7	—	30	19.15	15.20	37.35	
Базальт, Камчатка . . . . .	0.2	—	22	17.40	14.90	36.60	} Соботович, 1955.
Базальт, Снейк-Ривер . . . . .	—	—	—	18.12	15.45	40.55	
Осадочные породы							
Глина № 3004, Тянь-Шань . . . . .	—	—	30	19.46	15.97	39.95	} Данные Соботовича.
Сланец № 307, Тянь-Шань . . . . .	—	—	13	18.40	16.10	39.10	

Таблица 9 (продолжение)

4 И. Е. Старик	Образец, местонахождение	Содержание, $10^{-6}$ г/г			Изотопный состав свинца ( $Pb^{206} = 1$ )			Автор
		U	Th	Pb	$Pb^{206}$	$Pb^{207}$	$Pb^{208}$	
	Мергель, Ломита, Тихий океан . . . . .	—	—	3.1	19.27	15.61	39.4	} Patterson et al., 1955. Данные Собоновича. Marshall, Hell, 1958. Tilton et al., 1958.
	Марганцовые конкреции . . . . .	—	—	450	18.91	15.69	38.68	
	Красная глина, Тихий океан . . . . .	—	—	35.2	18.95	15.76	38.92	
	Красная глина, Тихий океан . . . . .	—	—	28	18.85	15.70	38.82	
	Донные осадки . . . . .	—	—	—	18.63	15.64	38.73	
	Фумароловые магнетиты . . . . .	—	—	—	18.99	15.59	40.45	
Природные стекла								
	Индошинит № 303 . . . . .	2.3	—	2.4	18.78	15.75	39.07	} Старик, Собонович, Шац, Ловцюс.
	Индошинит № 1293 . . . . .	2.7	—	8.6	18.64	15.63	38.81	
	Молдавит № 932 . . . . .	—	—	2.4	18.08	15.66	38.25	
	Филлиппинит № 1241 . . . . .	2.5	—	1.4	18.69	15.80	39.14	
	Австралит, Абминга . . . . .	1.74	9.2	2.9	18.81	15.63	38.80	} Tilton et al., 1958. Старик, Собонович, Шац, Ловцюс.
	Молдавит, Хабри, Богемия . . . . .	—	—	6	18.55	15.68	38.45	
	Филлиппинит, Булакан . . . . .	—	—	5	18.83	15.70	39.10	
	Стекло из Ливийской пустыни . . . . .	—	—	5	19.11	15.72	39.25	
	Стекло из Ливийской пустыни . . . . .	0.8	—	4.7	19.95	15.96	39.08	
Каменные метеориты								
	Нуово Лоредо, Мексика . . . . .	0.1	5.0	0.7	50.28	34.86	67.97	} Patterson, 1956.
	Форест Сити, Айова . . . . .	0.06	2.0	0.4	19.27	15.95	39.05	
	Модок, Канзас . . . . .	0.011	—	0.9	19.48	15.76	38.21	

Таблица 9 (продолжение)

Образец, местонахождение	Содержание, 10 <sup>-6</sup> г/г			Изотопный состав свинца (Рb <sup>201</sup> = 1)			Автор
	U	Th	Pb	Pb <sup>206</sup>	Pb <sup>207</sup>	Pb <sup>208</sup>	
Саратов, СССР	0.09	—	0.40	19.53	16.70	40.25	} Старик, Шац. Собо- вич, 1958к.
Кунашак	0.1	—	0.53	19.64	16.24	40.04	
Еленовка	0.11	—	0.48	21.54	19.64	39.86	} Marshall, Hell, 1958.
Нортон Каунти	0.1	—	0.55	22.75	15.87	37.70	
Ричардтон	—	—	0.2	25.57	22.13	48.51	} Marshall, Hell, 1959.
Холбрук	—	—	0.2	17.52	15.52	38.93	
Бердслей	—	—	0.13	14.87	13.61	34	
Железные метеориты *							
Хенбери, троилит	—	—	5.0	9.50	10.30	29.26	} Patterson, 1956.
Хенбери, обр. № 60, троилит	—	—	4.9	18.41	15.78	39	
Хенбери, обр. № 60, металлическая фаза	—	—	0.13	18.08	15.98	38.74	} Старик и др., 1959ж, 1959з.
Каньон Дьявола № 2264 (4), металлическая фаза	0.001	—	0.14	9.43	10.58	29.80	
Каньон Дьявола, металлическая фаза	0.001	—	0.37	9.7	10.5	29.3	} Patterson, 1956.
Каньон Дьявола, троилит	—	—	18	9.41	10.27	29.16	
Сихотэ-Алинь № 1, металлическая фаза	0.001	—	0.25	18.08	15.41	37.90	} Старик и др. 1959ж, 1959з.
Сихотэ-Алинь № 2052, металлическая фаза	—	—	0.03	17.89	15.84	38.19	
Сихотэ-Алинь № 1, троилит	—	—	6.1	17.70	15.25	37.40	

Большинство анализов относится к океаническим осадкам. Донные отложения в океанах содержат свинец с современным изотопным составом. Это совершенно ясно с точки зрения образования осадков. Особенно это относится к поверхностным слоям илов.

Природные стекла представлены в таблице тектитами и силикоглассом из Ливийской пустыни. Природа тектитов в настоящее время не установлена. Существует ряд гипотез о их происхождении. Эти гипотезы в основном опираются либо на земное, либо на космическое происхождение тектитов.

Содержание урана и свинца в тектитах на один-два порядка выше, чем в метеоритах. Изотопный состав свинца мало отличается от такового современного земного свинца. Имеется лишь один случай аномального изотопного состава для индопинита. Изотопный состав свинца, заключенного в ливийском стекле, также несколько аномален.

Проблема происхождения тектитов достаточно подробно освещена в оригинальной литературе (*Geochim. et cosmochim. acta*, t. 14, № 4, 1958).

В настоящее время получены данные по содержанию урана, свинца и изотопному составу свинца для ряда каменных и железных метеоритов. Каменные метеориты представлены 7 хондритами и 2 ахондритами (Нуово Лоредо и Нортон Каунти).

Аналогичным исследованиям подвергались три железных метеорита. Как видно из таблицы, данные изотопного состава свинца для метеорита Хенбери, полученные Паттерсоном и Стариком, Шац и Собоновичем, значительно отличаются друг от друга. Возможно, это связано с тем, что анализировались образцы Хенбери, не относящиеся к одному и тому же падению.

Более подробно обсуждение данных по метеоритам приводится далее, а также в главе IX.

## § 2. ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ВОПРОСЫ ГЕОХРОНОЛОГИИ

Основной причиной, которая может привести к получению неправильных значений возраста, является нарушение за время существования минералов или пород соотношений между материнскими веществами и продуктами их распада.

Возраст данной системы, определенный тем или иным методом, является надежным лишь в том случае, если система является замкнутой как в отношении элементов, по которым определяется возраст, так и в отношении промежуточных членов радиоактивных рядов.

Определить, происходили ли процессы, нарушавшие равновесие, можно главным образом путем сравнения значений

возраста, полученных различными методами. В этом отношении особенно надежен свинцовый метод, так как в этом случае возраст определяется тремя независимыми методами: по отношению  $Pb^{206}/U^{238}$ ,  $Pb^{207}/U^{235}$  и  $Pb^{208}/Th^{232}$ . Если значения возрастов, вычисленные по этим отношениям, совпадают, то можно считать, что полученный возраст является истинным.

Опубликованные данные показывают, что в ряде случаев вычисленный возраст варьирует в широких пределах не только для различных минералов, взятых в одном месте, но и по различным изотопным соотношениям для одного и того же образца.

Поскольку часто наблюдается несовпадение значений возраста по различным соотношениям изотопов свинца к урану, актиноурану и торию, необходимо выработать критерии, позволяющие оценить правильность того или иного значения возраста.

Нарушение отношений, по которым вычисляется возраст, может происходить вследствие различных процессов, которые можно разделить на две основные группы.

1. Процессы, связанные с привносом радиоактивных изотопов и стабильных продуктов распада в исследуемую систему.

2. Процессы выноса радиоактивных элементов и стабильных продуктов распада из исследуемой системы.

Влияние этих процессов определяется многими факторами: временем привноса и выноса, продолжительностью процесса, его интенсивностью и т. д.

Наиболее широко развиты процессы выноса радиоэлементов и конечных продуктов распада из минералов и пород, но при этом в некоторых случаях возможен также привнос радиоактивных изотопов в исследуемые системы.

Следовательно, наиболее существенным при определении возраста является изучение миграции радиоактивных изотопов, которая в основном определяется: а) формой нахождения радиоактивных изотопов в кристаллической решетке, б) состоянием кристаллической решетки.

Все исследования по миграции радиоактивных изотопов были направлены именно на изучение этих вопросов. Автор этой книги предложил экспериментальные методы, позволяющие изучить миграцию радиоактивных изотопов с этой точки зрения: 1) эманирование, 2) выщелачивание, 3) возгонку.

Обычно в кристаллической решетке минералов существуют две зоны: нарушенная и ненарушенная.

1. Нарушенная зона представляет собой различного рода микрокапилляры, трещины и пустоты, в которых находятся

продукты разрушения минерала, а также продукты распада урана и тория.

2. Ненарушенная кристаллическая решетка. Продукты распада урана и тория, а также свинец располагаются в межузловых пространствах.

При воздействии растворов могут происходить два процесса:

1) выщелачивание — извлечение радиоактивных изотопов без нарушения целостности кристаллической решетки;

2) растворение — извлечение радиоактивных изотопов с разрушением кристаллической решетки.

При первом процессе — выщелачивании — извлекаются изотопы, находящиеся в более подвижном состоянии. Для извлечения этой части радиоактивных изотопов нет необходимости в применении сильнокислых растворов. Достаточно, если раствор имеет невысокий pH и содержит катионы каких-либо элементов, например  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  и др. Для растворения минералов необходимы кислые среды, встречающиеся в природе крайне редко. Следует отметить, что по отношению к воздействию внешних агентов свойства акцессорных минералов различны. Если одни минералы не подвергаются растворению, то другие при этих же условиях могут быть полностью растворены. В природных условиях чистые процессы выщелачивания или растворения не наблюдаются.

Целесообразно рассматривать процесс выноса радиоактивных изотопов в двух стадиях.

1-я стадия. Смещение соотношения радиоактивных изотопов от равновесного состояния в различных частях минерала.

2-я стадия. Вынос радиоактивных изотопов из минералов во внешнюю среду.

Подобное разделение является целесообразным потому, что за время существования минерала в нем происходят такие процессы, которые нарушают первоначальное распределение радиоактивных изотопов. Поэтому при воздействии на минерал какого-либо раствора, частично растворяющего минерал, имеет место нарушение соотношения изотопов вследствие того, что при таком растворении происходит различный вынос во внешнюю среду каждого радиоактивного изотопа. Кроме того, воздействующие воды могут не растворять минерал, но при этом выщелачивать из него изотопы, которые не связаны с кристаллической решеткой. Процесс выщелачивания может также изменить соотношение изотопов.

Степень влияния тех или иных процессов на смещение соотношений зависит в первую очередь от состояния кристал-

лической решетки. Очевидно, что чем более разрушена кристаллическая решетка, тем более вероятны и более значительны процессы, которые могут привести к нарушению соотношений изотопов, по которым вычисляется возраст.

Состояние кристаллической решетки главным образом определяет величину коэффициентов эманирования и выщелачивания.

### Метод эманирования

Сущность этого метода заключается в изучении связи между состоянием кристалла, формой нахождения в нем радиоактивных изотопов и величиной эманирования. Под коэффициентом эманирующей способности понимают отношение количества эманации, выделяющейся в воздух или в другую среду, ко всей эманации, находящейся в равновесии с содержащимися в исследуемом образце радием или его изотопами. В дальнейшем коэффициент эманирующей способности обозначается  $K_{эм}$ .\*

Впервые процесс эманирования наблюдал Оуэнс. Затем исследованием этого вопроса занимались М. Кюри, Резерфорд и др. Своими опытами они установили влияние химической природы вещества на эманирующую способность, а также влияние температуры. Этими экспериментами, по существу, был намечен путь дальнейших исследований, т. е. отмечен ряд факторов, влияющих на процесс эманирования: 1) температура, 2) химический состав, 3) влажность и др.

Работы Болтвуда по измерениям коэффициентов эманирования показали, что для минералов эманирование по радону может изменяться от 0.7 до 26.0% (Boltwood, 1908).

Коловрат-Червинский (1918) детально изучил зависимость эманирования от температуры. Вл. Спицын изучал механизм выделения радона из минералов. В дальнейшем вопросом эманирования солей, содержащих радий и его изотопы, детально занимались Хан и его сотрудники (Hahn, Biltz, 1927; Strassmann, 1934; Müller, 1930; Хан, 1947; Zimmens, 1942; Strassmann, 1931). Была установлена зависимость эманирующей способности от площади поверхности, причем было показано, что в процессе эманирования участвует не только внешняя, но и внутренняя поверхность.

Детальное изучение эманирующей способности минералов и пород было произведено в лаборатории автора (Starik, 1933; Старик, Сегель, 1933; Старик, Меликова, 1959д).

---

\* Через  $K_{Rn}$ ,  $K_{Tn}$ ,  $K_{An}$  обозначаются коэффициенты эманирующей способности соответственно по радону, торону и актинону.

Прежде чем перейти к описанию результатов изучения, следует рассмотреть методы, применявшиеся в этих работах.

Принцип определения количества эманации заключается в том, что измеряется ионизационный ток насыщения, возникающий в результате  $\alpha$ -излучения эманации и ее продуктов распада.

Все измерения производятся с эталонами сравнения. В случае определения коэффициента эманации способности по радону ( $K_{Rn}$ ) эталон представляет собой раствор соли радия ( $10^{-8}$ — $10^{-10}$  г Ra), помещенный в барботер (около 30 мл раствора). Для определения коэффициентов эманации способности по торону и актинону ( $K_{Th}$  и  $K_{An}$ ) готовятся специальные сухие эталоны, представляющие собой высокоэманулирующие препараты пальмитата бария, содержащие радиоторий и актиний. Методика их приготовления описана в литературе (Strassmann, 1934; Хан, 1947; Zimmens, 1942). Эманулирующая способность сухих эталонов определялась по методу активного налета по  $\beta$ -излучению и составляла для актинона и торона 90% (Старик и др., 1955а, 1955б).

Применение сухих эталонов необходимо потому, что из раствора обычно выделяется лишь 20% актинона и около 60% торона.

Определение  $K_{Rn}$ . Измерение радона производится вакуумным методом.

Для уверенности в полноте продувания эманаций из трубки с образцом последнюю сразу же приключают ко второму контрольному прибору. Контрольные опыты показали, что в образце остается не более десятых долей процента от общего количества выделившегося радона.

Ввиду того что навеску минерала или породы приходится брать в зависимости от активности образца, необходимо производить измерения с разными навесками при одном и том же времени продувания трубки. Как показали опыты, изменения активности лежат в пределах погрешности измерений (3—4%).

Для определения эманации способности по радону в зависимости от температуры навеска минерала с крупностью зерна 2—3 мм помещалась в кварцевую U-образную трубку, снабженную на концах кранами. Трубка помещалась в печь с автоматической регулировкой температуры. Точность регулировки составляла  $\pm 3\%$ . После достижения нужной температуры через трубку продувался ток воздуха для удаления радона, затем краны закрывались и в течение определенного времени производилось накопление радона.

Так как при нагревании образца с увеличением его эманулирующей способности происходит сначала дополнительное выделение ранее накопившейся эманации, то для получения результатов, постоянных для данной температуры, требуется предварительный прогрев минерала при температуре опыта. Время, необходимое для предварительного прогрева, зависит от химической природы минерала и определяется специальными опытами. Так, например, для уранинита это время не менее 5 час.

Для определения коэффициента эманирования в воду и в растворы солей исследуемый образец вначале помещается в сухую склянку Дрекслея. Через дрексель продувается воздух, предварительно пропущенный через хлористый кальций, и дрексель запаивается. После накопления радона определяется эманирование образца в воздух. Для определения эманирования в воду в дрексель наливается от 10 до 30 мл воды. Измерение производится как и при определении эманирования в воздух. При определении эманирования в растворы необходимо учесть возможность выщелачивания радия.

Определение  $K_{Tn}$  и  $K_{An}$ . Измерение торона и актинона производится проточным методом (Старик и Щепотьева, 1946; Баранов, 1957).

Эталон пальмитата бария и радия и проба помещаются в сосуды с пористым дном и присоединяются к ионизационной камере через систему осушения.

Для измерения торона скорость пропускания воздуха составляет 200—300 мл/мин. При этом актинон, присутствующий в пробе, не попадает в ионизационную камеру, так как за время пока ток газа попадает от образца в ионизационную камеру он весь успевает распасться. При измерении актинона скорость прохождения воздуха повышается так, чтобы торон выходил из системы, не успев вызвать ионизацию (период полураспада торона 54 сек.), а актинон создавал бы необходимый ионизационный ток (период полураспада актинона 3.9 сек.).

Подбирая соответствующие условия, можно определить количества выделяющихся торона и актинона на одном и том же образце. Сравнение с эталоном позволяет определить количество выделившейся эманации.

При рассмотрении сводной таблицы 10 обращает внимание большой разброс в величинах эманирования, а также большие коэффициенты эманирования, доходящие в отдельных случаях до 100%. Еще в работах О. Хана и его школы было показано, что коэффициенты эманирования зависят от величины поверхности. Эта зависимость была строго выра-

Таблица 10

## Коэффициенты эмансирования радона, актинона и торона для некоторых минералов

Минерал	Коэффициент эмансирования, %			Авторы
	$K_{Rn}$	$K_{Tn}$	$K_{An}$	
Уранинит:				
центральная зона . . . . .	2.2	8.1	2.8	} Старик, Меликова, Соболевич, 1955б.
промежуточная зона . . . . .	3.2	10.4	5.0	
корка . . . . .	7.1	12.4	7.3	
Уранинит:				
центральная зона . . . . .	4.0	4.0	1.4	} Косов, Чердынцев, 1955.
корка . . . . .	4.7	11.4	5.1	
Уранинит . . . . .	0.02	—	0.02	} Старик, 1959.
	0.2	0.05	0.02	
	1.0	0.8	5.6	
	5.0	4.0	0.02	
Хлопниит . . . . .	0.17	0.13	—	} Старик, 1943а.
Разрушенный хлопниит . . . . .	0.23	0.10	—	
Монацит . . . . .	2.0	3.9	—	} Косов, Чердынцев, 1955.
	0.08	0.13	—	
	0.20	0.22	—	
	0.17	1.2	—	} Старик, Меликова, 1957.
	0.17	7.6	—	
Ортит . . . . .	1.4	0.2	0.1	} Старик, 1959.
Ортит . . . . .	—	0.25	—	
«Корка» ортита . . . . .	—	87.5	—	
	0.17	31.3	—	} Старик, Меликова, 1957.
Сфен . . . . .	3.4	3.4	—	
	1.4	2.9	—	} Косов, Чердынцев, 1955.
	2.8	2.8	3.0	
Циркон . . . . .	0.07	1.2	—	} Старик, 1943а.
Отенит . . . . .	6.2	—	—	
Торит . . . . .	49.1	28.7	41.0	} Косов, Чердынцев, 1955.
Торбернит . . . . .	16.4	—	—	
Ловчоррит . . . . .	—	0.10	—	} Старик, 1943а.
Корка ловчоррита . . . . .	—	98.5	—	
Викит . . . . .	0.6	0.3	0.2	} Старик, 1959.
	9.4	6.7	5.6	

Т а б л и ц а 10 (продолжение)

Минерал	Коэффициент эманирования, %			Авторы
	$K_{Rn}$	$K_{Tn}$	$K_{An}$	
Цирколит . . . . .	12.9	38	10.4	Косов, Чердынцев, 1955.
Малакон . . . . .	4.2	44	4.4	
Танталит . . . . .	0.6	1.2	0.6	
	2.0	18	2.1	
Колумбит . . . . .	1.0	5.4	1.0	
Тюямунит . . . . .	32.0	—	—	Старик, Меликова, 1957.
Карнитит . . . . .	32	—	—	

жена в работе Флюгге и Цимменса (Flugge, Zimmens, 1939) в виде формулы:

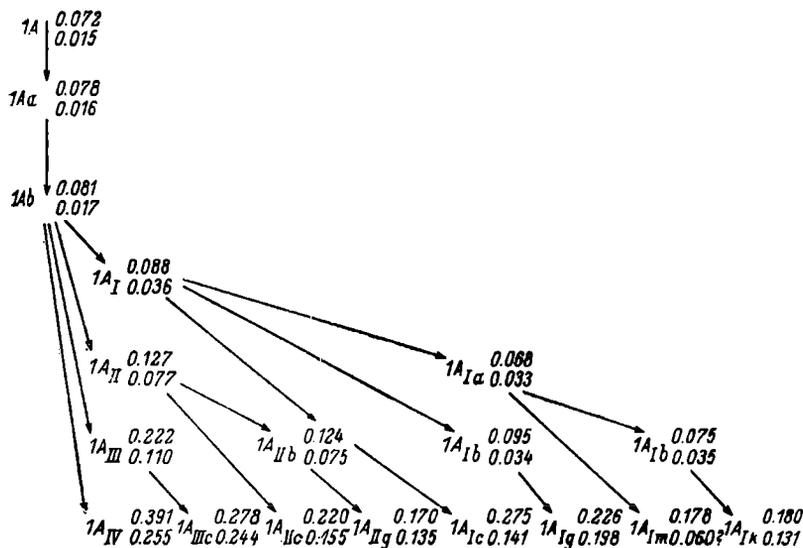
$$E_{отд} = \frac{\text{Поверхность}}{\text{Масса}} \frac{R}{4\rho}, \quad (1)$$

где  $E_{отд}$  — эманирование за счет процесса отдачи;  $R$  — величина пробега ядра;  $\rho$  — плотность образца (анализ данной формулы см. на стр. 82).

Совершенно очевидно, что большие коэффициенты эманирования не могут быть объяснены внешней геометрической поверхностью, которую имеют дробленые образцы. Следует предположить, что минералы имеют большую внутреннюю поверхность, которая образуется за счет капилляров и трещин. Для уточнения происходящих процессов необходимо иметь более ясное представление о природе капилляров, их размерах, а также детально изучить диффузию изотопов радия и эманации в капиллярах. Естественно считать, что каждый минерал пронизан капиллярами очень разнообразных диаметров, размеры которых варьируют от почти молекулярных до видимых трещинок. Происхождение капилляров может быть различным. Часть из них существует с момента образования минералов и связана с их структурными особенностями; другая часть образовалась в течение последующего существования минералов. В случае сильно радиоактивных минералов образование капилляров, возможно, происходит благодаря радиоактивному распаду (радиохимическое изменение минерала). Вопрос о природе капилляров в настоящее время мало изучен, и необходимы дальнейшие детальные исследования в этом направлении. Оставляя в стороне решение вопроса о происхождении капилляров, можно считать, что в различных мине-

ралах наблюдается значительное отличие в развитости сети капилляров и их размерах, о чем мы можем заключить на основании определения коэффициента эманлирующей способности.

Следует отметить, что различие в коэффициентах эманирования характерно не только для различных минералов, но



Фиг. 8. Схема дробления хлопинита.

и для отдельных частей минерала. Особенно детальное исследование этого явления было проведено на хлопините.

Минерал хлопинит принадлежит к группе ниоботанталатов, содержащих уран и торий. Хлопинит кристаллизуется в виде крупных кристаллов и легко отбирается в чистом виде от окружающей породы. Эти свойства хлопинита позволили одновременно изучить эманлирующую способность по Rn и Tn, а также зависимость эманлирующей способности от степени измельченности минерала, т. е. от величины внешней поверхности (Старик, 1943а; Старик и Меликова, 1957). Первые опыты показали, что у более крупной фракции, полученной при дроблении одного куска, коэффициент эманирования обычно ниже, чем у целого куска. Этот факт, совершенно непонятный, если рассматривать его в связи с изменением величины поверхности, оказалось возможным объяснить наличием в минерале сильно измененных частей.

Для экспериментальной проверки наблюдаемого факта был взят кусок минерала, который последовательно измельчался до получения зерен самой мелкой величины. Разделение по крупности зерна производилось с помощью сит, причем брались следующие фракции: 1.0—1.5, 0.5—0.25, 0.25—0.12 мм и меньше 0.12 мм. На фиг. 8 дана схема дробления хлопинита. Верхние цифры указывают эманлирующую способность по  $R_n$ , нижние — по  $T_n$ . Цифровые данные приведены в табл. 11. Из этой схемы и таблицы видно, что при дроблении фракции 1A на три фракции в наиболее крупной (1Aa)  $K_{эм}$  меньше, чем в 1A<sub>I</sub>; в 1A<sub>b</sub> более, чем в 1A<sub>I</sub>, и, наконец, в 1A<sub>Ic</sub> значительно более, чем в 1A<sub>I</sub>.

Таблица 11

Зависимость эманирования от дробления (Старик и Меликова, 1957)

Фракции	Дробление, мм	Навеска, г	Коэффициент эманирования, %		Отношение $\frac{K_{Rn}}{K_{Tn}}$	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г
			$R_n$	$T_n$		
1A	1 кусок	97.4	0.072	0.015	4.8	0.5
1Aa	2 куска	94.2	0.078	0.016	4.8	0.53
1Ab	5 кусков	91.6	0.081	0.017	4.8	0.78
1A <sub>I</sub>	1—0.5	43.87	0.088	0.036	2.4	15.3
1A <sub>II</sub>	0.5—0.25	34.93	0.127	0.077	1.7	31.1
1A <sub>III</sub>	0.25—0.12	28, 16, 78	0.222	0.110	2.0	65.0
1A <sub>Ia</sub>	0.5—0.25	28.37	0.068	0.033	2.0	31.1
1A <sub>Ib</sub>	0.25—0.12	4.16	0.095	0.034	2.8	65.0
1A <sub>Ic</sub>	< 0.12	19.05	0.22	0.15	1.4	229
A <sub>IV</sub>	0.12	12.9	0.39	0.25	1.5	229
1A <sub>Ie</sub>	0.25—0.12	10.2	0.07	0.035	2.1	65.0
1A <sub>Im</sub>	< 0.12	17.3	0.18	0.06	2.9	229
1A <sub>IIIc</sub>	< 0.12	3.35	0.28	0.24	1.9	229
1A <sub>Ig</sub>	< 0.12	4.00	0.22	0.20	1.1	229
1A <sub>Ih</sub>	< 0.12	9.90	0.18	0.13	1.3	229

Такое уменьшение эманлирующей способности при дроблении более крупных зерен по сравнению с крупным куском и увеличение эманлирующей способности более мелких наблюдается почти всегда. Отсюда можно заключить, что увеличе-

ние эманлирующей способности при раздроблении куска связано не только с изменением поверхности. Частичное увеличение эманлирующей способности при раздроблении обусловлено большим эманлированием разрушенных частей минерала. Из схемы видно, что отдельные фракции, доведенные до одной и той же степени измельченности, обнаруживают различную эманлирующую способность. Как следует из табл. 11, при изменении удельной поверхности от 0.5 до 229 см<sup>2</sup>, т. е. в 450 раз,  $K_{эм}$  увеличивается не более чем вдвое. Интересно, что при первом увеличении поверхности в 30 раз  $K_{эм}$  почти не меняется. При дальнейшем изменении в 15 раз от  $1A_1$  до  $1A_{1k}$   $K_{эм}$  удваивается.

Такая зависимость эманлирования от дробления, по-видимому, связана с особенностями капиллярной системы минерала. При дроблении минерала увеличивается его внешняя поверхность, в процессе же эманлирования принимает участие не только внешняя, но и внутренняя поверхность. Следовательно, если внутренняя поверхность значительно больше внешней, то увеличение внешней поверхности не может привести к пропорциональному увеличению эманлирования. Резкое изменение коэффициента эманлирующей способности при дроблении, вероятно, также связано с капиллярной сетью. Как уже отмечалось, при дроблении в мелкие фракции отходит более разрушенный минерал, с более развитой капиллярной сетью. Поэтому на определенной стадии дробления практически не происходит изменения внутренней поверхности, т. е. эманлируют те же капилляры, что и ранее. Далее, на определенной ступени начинается вскрытие ранее закрытых капилляров, происходит увеличение общей поверхности и тем самым увеличение коэффициента эманлирующей способности. Это явление требует дальнейшего изучения.

Выделение эманации из кристаллической решетки происходит за счет энергии ядер отдачи, однако в связи с состоянием кристаллической решетки лишь часть ее поступает во внешнюю среду, другая, более значительная часть попадает в капилляры и нарушения минерала. Далее эманация диффундирует из объема во внешнюю среду. Очевидно, диффузия радона зависит от того, в какой среде она протекает; так, например, если капилляры заполнены водой, коэффициент диффузии значительно меньше, чем для случая, когда они заполнены воздухом. Так, для воды  $D = 0.99$  см<sup>2</sup>/день, а для воздуха  $D = 0.1$  см<sup>2</sup>/сек.

Следовательно, для понимания процесса эманлирования из минералов и пород необходимо иметь представление о степени заполненности капилляров водой.

Для решения этого вопроса были определены коэффициенты эманирования в различные среды (Старик и Меликова, 1957). Исследования были проведены для воздуха, воды, растворов солей. Если капилляры заполнены воздухом, то эманирование в воду должно быть значительно меньше, так как при помещении минерала в воду поры и капилляры минерала заполняются водой и коэффициент эманирования должен уменьшиться. Если же капилляры заполнены водой, то практически никакого изменения не будет. Данные О. С. Меликовой, приведенные в табл. 12, показывают, что в случае сохранного минерала коэффициент эманирования не изменился, что указывает на заполненность капилляров минерала водой. В случае разрушенного минерала коэффициент эманирования значительно уменьшается, что связано с тем, что при помещении минерала в воду все капилляры минерала заполняются водой, в результате чего значительно затрудняется диффузия изотопов радона во внешнюю среду.

Таблица 12  
Эманирование минералов в воздух и в воду

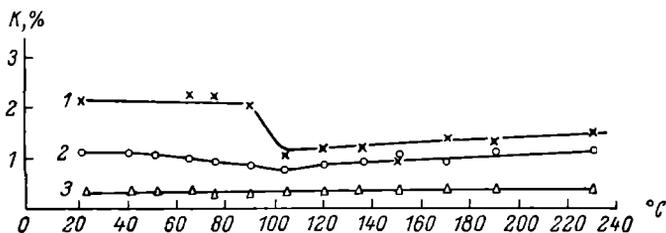
Минерал	Коэффициент эманирования, %		
	Rn	Tn	Ap
Виикит сохранный:			
в воздух . . . . .	0.60	0.26	0.16
в воду . . . . .	0.66	0.20	0.22
Виикит разрушенный:			
в воздух . . . . .	9.4	4.2	0.70
в воду . . . . .	5.8	1.4	0.20

Как было указано ранее, разрушенные образцы имеют значительно большие коэффициенты эманирования, чем неразрушенные, так как, по-видимому, имеют большее количество капилляров. Средняя величина капилляров в разрушенных образцах, видимо, также больше, чем в хорошо сохранившихся. Как следствие этого в разрушенных минералах большая часть капилляров не заполнена водой и эманирование в воду меньше, чем в воздух.

Таким образом, изучением эманирования в зависимости от дробления и эманирования в воду удастся установить, что минералы пронизаны густой сетью капилляров, которые имеют разнообразные размеры и большей частью заполнены водой.

Разрушенность минерала характеризуется повышением коэффициента эманирования и, следовательно, более развитой капиллярной сетью. Это в свою очередь говорит о том, что значительная часть капилляров образуется в течение времени существования минерала.

Этот вывод указывает на безрезультатность попыток ряда авторов на основе определения коэффициентов эманирования производить поправки возраста, определенного свинцовым методом, поскольку коэффициент эманирования может изменяться в период существования минерала.



Фиг. 9. Зависимость коэффициента эманирования  $K$  радона (1), торона (2) и актинона (3) для уранинита от температуры (в пределах 20—230°).

В тесной связи с изучением эманлирующей способности в зависимости от состояния кристаллической решетки стоит изучение зависимости эманлирующей способности от температуры (Старик и др., 1955а; Tamman, Sworykin, 1928; Никитин, Герлинг, 1938).

Основные работы по изучению влияния температуры на процесс эманирования были поставлены на искусственных образованиях. Для естественных образований такое изучение проводилось недостаточно. Предварительное исследование выделения радона из уранинита в зависимости от температуры было проведено Никитиным и Герлингом (1938).

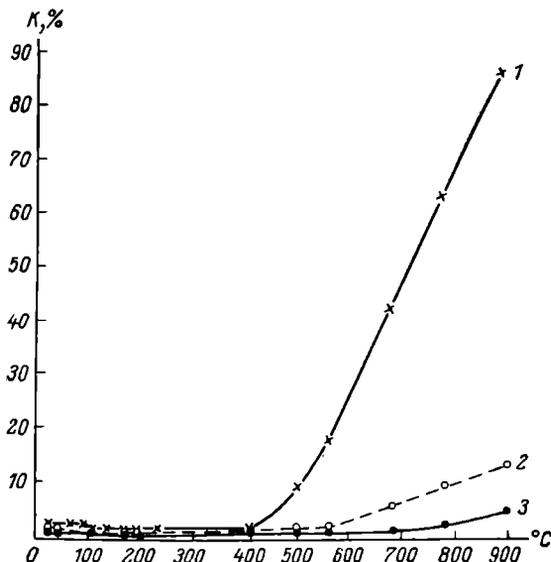
В большинстве опубликованных работ изучение эманлирующей способности природных образований проводилось по радону и торону.

Детальное исследование по всем трем эманациям было проведено на уранините (Старик и др., 1955а). Образец уранинита помещался в кварцевый сосуд, дном которого служила пористая кварцевая пластинка. Сосуд соединялся с латунным холодильником, хлоркальциевой осушительной трубкой и ионизационной камерой. Полученные данные приведены в табл. 13.

Для удобства рассмотрения часть данных, полученных для температур до 230°, представлена в отдельности на фиг. 9.

Значение эманлирующей способности уранинита по радону остается почти постоянным до  $90^\circ$ , а при  $90-100^\circ$  оно резко понижается от 2 до 1%.

Для торона также наблюдается снижение эманлирующей способности в данном интервале температур, но более плавное. Для актинона величина эманлирующей способности в пределах



Фиг. 10. Зависимость коэффициента эмансирования  $K$  радона (1), торона (2) и актинона (3) для уранинита от температуры (в пределах  $20-900^\circ$ ).

погрешности измерений остается постоянной. При дальнейшем увеличении температуры (фиг. 10) эманлирующая способность уранинита до  $410^\circ$  остается почти постоянной для всех трех эманаций. Выше  $410^\circ$  наблюдается резкое повышение выделения радона и более слабое торона. Для актинона эманлирующая способность минерала возрастает лишь при  $780^\circ$ .

Ввиду того что изменение эманлирующей способности веществ всегда связано с изменениями, происходящими в самом веществе, интересно сопоставить данные, полученные по эмансированию, с данными рентгеноструктурного анализа. Для рентгеноструктурного анализа брались те же образцы, что и исследовавшиеся на эмансирование.

Рентгенограмма, принадлежащая ураниниту, прокаленному до  $220^\circ$ , оказалась идентичной рентгенограмме исходного ура-

Таблица 13

Зависимость коэффициентов эманирования радона ( $K_{Rn}$ ), актинона ( $K_{An}$ ) и торона ( $K_{Th}$ ) от температуры для уранинита (Старик, Меликова, Курбатов, Александрук, 1955а)

Температура, °C	$K_{Rn}$	$K_{An}$	$K_{Th}$	Температура, °C	$K_{Rn}$	$K_{An}$	$K_{Th}$
21	2.1	0.30	1.14	170	1.4	0.35	0.92
40	—	0.29	1.10	190	1.3	0.32	1.10
51	—	0.34	1.01	230	1.5	0.35	1.10
66	2.2	0.35	0.97	410	1.5	0.47	0.97
76	2.2	0.31	0.88	500	9.6	0.54	1.2
90	2.0	0.26	0.84	560	17.8	0.51	1.6
104	1.0	0.35	0.75	680	42.5	0.62	5.3
120	1.2	0.31	0.84	780	63.0	1.4	9.1
135	1.2	0.30	0.88	900	86.0	4.1	12.3
150	0.9	0.27	1.01				

нинита. Рентгенограммы, полученные при 680 и 780°, показали, что при этой температуре произошло изменение кристаллической структуры уранинита. Для уранинита, прокаленного при 1000°, была получена рентгенограмма с большим числом резких линий, чем для исходного уранинита. Путем идентификации величин межплоскостных расстояний и интенсивностей, появившихся на рентгенограмме линий уранинита, прогретого до 1000°, с межплоскостными расстояниями  $U_3O_8$  установлено, что эти добавочные линии относятся к  $U_3O_8$ .

Понижение эманлирующей способности при 90—100° вызвано изменениями уранинита, не затрагивающими его кристаллической решетки, что подтверждают рентгенограммы, снятые для исходного и прокаленного до 220° уранинита. По-видимому, можно предположить, что уменьшение эманлирующей способности связано с потерей гигроскопической воды. Исследования показали, что при 110° выделяется 0.62% воды.

Повышение эманлирующей способности при 410°, вероятно, связано с изменением кристаллической структуры минерала при нагревании. По-видимому, здесь происходит разрыхление кристаллической решетки, в результате чего увеличивается диффузия эманации через кристаллическую решетку. Для радона такое изменение должно сказаться наиболее сильно в связи с его относительно большим периодом полураспада. Для торона и актинона с увеличением температуры наблюдается сравнительно небольшое увеличение эманирования в связи с более короткими периодами полураспада этих газов.

Таким образом, эти исследования также подтверждают, что эманирование непосредственно зависит от строения кристаллической решетки, от степени ее разрушенности, от степени разветвленности капиллярной сети и т. д.

Процесс эманирования, как ранее указывалось, представляет собой сложную функцию диффузии и явления радиоактивной отдачи. Как диффузия, так и отдача радиоактивных изотопов непосредственно зависят от состояния кристаллической решетки. Однако, кроме этого, эти процессы зависят от распределения изотопов радия в кристаллической решетке. Естественно, что нахождение изотопов радия на поверхности минерала значительно увеличивает  $K_{эм}$  по сравнению с  $K_{эм}$  при равномерном распределении изотопов радия по всему объему минерала.

Поэтому процесс эманирования тесно связан с миграцией всех радиоактивных изотопов из системы, с их распределением по кристаллической решетке и ее нарушениям.

При значительной миграции материнского вещества иногда наблюдается, что коэффициент эманлирующей способности в разрушенной части минерала меньше, чем в хорошо сохранной. Это видно из следующих данных по эманированию радона и торона из хлопинита (Старик, 1943а):

Минерал	$K_{Rn}$	$K_{Th}$
Хлопинит сохранный . . . . .	0.34	0.23
Хлопинит разрушенный . . . . .	0.23	0.10

Совершенно очевидно, что такое уменьшение связано с выносом радиоэлементов из поверхностной части минерала, т. е. из капилляров и нарушений.

Однако соотношения между распределением изотопов радия по минералу и коэффициентом эманирования не столь просты, так как нельзя считать, что радон, образующийся из радия, находящегося в капиллярах и нарушениях минерала, выделяется полностью (на 100%). При выщелачивании радиоактивных изотопов из минерала происходит некоторая очистка капилляров, поэтому значительно облегчается диффузия эманации по капиллярам. Примером такого явления могут служить данные, приведенные в табл. 14.

При вычислении коэффициента эманлирующей способности из найденного количества радона вычиталось то его количество, которое соответствует равновесию с выщелоченным радием.  $K_{эм}$  в раствор соли в приведенных опытах не является постоянным, но в среднем (36.9%) соответствует  $K_{эм}$  в воздух (38.9%).

Таблица 14  
Сравнительные данные по эманированию в  
воздух и в раствор соли (Старик, Мелшкова,  
1957)

Концентрация BaCl <sub>2</sub>	Выщелачива- емость радия из породы, %	K <sub>эм</sub> , %	
		в воздух	в раствор соли
2 н.	17.5	40.4	36.7
1 н.	18.2	38.4	32.5
0.3 н.	12.4	38.0	35.4
0.1 н.	6.7	39.1	43.3
Среднее		38.9	36.9

Все данные, приведенные в табл. 14, получены при одних и тех же условиях опыта: комнатная температура, степень раздробленности 0.1 мм.

Следовательно, на величины эманирования влияют как состояние кристаллической решетки, так и формы нахождения в ней радиоактивных изотопов.

Коэффициент эманлирующей способности минералов зависит не только от сохранности образца, но и от плотности кристаллической упаковки. Так, например, хорошо сохранные самарскиты, урановые смолки, ураниниты обладают коэффициентом эманлирующей способности порядка 0.1%, а вторичные урановые минералы, например карнотит, — до 32% (табл. 10).

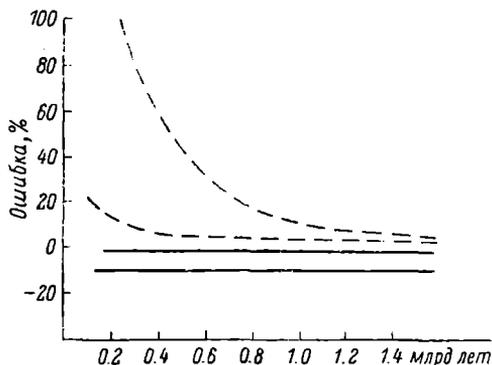
В том случае, когда в минерале уран и торий занимают равноценное положение в кристалле, можно ожидать следующей последовательности в эманлирующей способности:  $K_{Rn} > K_{Th} > K_{An}$ .

Такая последовательность определяется двумя факторами. С одной стороны, за счет энергии ядер отдачи вероятность попадания Th в зоны нарушений приблизительно на 10% выше, чем у Rn, а у An — приблизительно на 15%. С другой стороны, дальнейшее выделение эманаций определяется диффузией по капиллярам и нарушениям. Естественно, что Rn, как наиболее долгоживущий, с большей вероятностью выделится из минерала и в результате будет наблюдаться упомянутая закономерность.

#### Влияние эманирования на вычисляемый возраст

Впервые на возможность искажения вычисляемого возраста за счет процесса эманирования указал автор (Starik, 1933). Потеря радона минералом приводит к уменьшению со-

держания  $Pb^{206}$ , а отсюда вычисляемый возраст по отношению  $Pb^{206}/U^{238}$  должен быть занижен, а по отношению  $Pb^{206}/Pb^{207}$  — завышен. Это положение наглядно иллюстрируется на графике Калпа (фиг. 11) (Kulp, 1955a), где показан процент ошибки в вычисленном возрасте по минералам различного возраста, обладающим коэффициентом эманирования 1 и 10%. Как видно из графика, ошибка в возрасте по отношению  $Pb^{206}/U^{238}$  пропорциональна коэффициенту эманирования радона независи-



Фиг. 11. Зависимость процента ошибки в вычислении возраста по минералам различного возраста от коэффициента эманирования.

Штриховые линии — отношение  $Pb^{207}/Pb^{206}$ ,  
сплошные — отношение  $Pb^{206}/U^{238}$ .

мо от возраста, а ошибки по отношению  $Pb^{207}/Pb^{206}$  возрастают по экспоненциальному закону, если возраст минерала меньше 1 млрд лет.

На основании изучения эманлирующей способности многие исследователи (Eckelmann, Kulp, 1956; Gillety, Kulp, 1955; Holmes, Smales, 1948; Holmes, 1950; Kulp, Bate, Gillety, 1954; Wetherill, 1956) пытались вводить поправки на потерю радиогенного свинца при вычислении возраста по свинцовым отношениям. Многие из них, в частности Холмс (Holmes, 1948a) и Аренс (Arens, 1955b, 1955c, 1955d), исходят из того, что в основном за счет эманирования теряется  $Pb^{206}$ .

На фиг. 12 приведены кривые, характеризующие влияние потери радона на вычисленный возраст по отношениям  $Pb^{206}/U^{238}$ ,  $Pb^{207}/U^{235}$  и  $Pb^{207}/Pb^{206}$  при истинном возрасте образца в 1 млрд лет. Как видно из графика, при наличии явления эманирования радона наиболее надежным оказывается возраст, вычисленный по отношению  $Pb^{207}/U^{235}$ .

Именно это отношение Калп и другие (Kulp et al., 1954) выбрали как наиболее достоверное. Следует отметить, что значительное эманирование минерала, непрерывное в течение всей его жизни, маловероятно, а если бы оно даже и имело место, то сам минерал был бы достаточно изменен и не пригоден для определения.

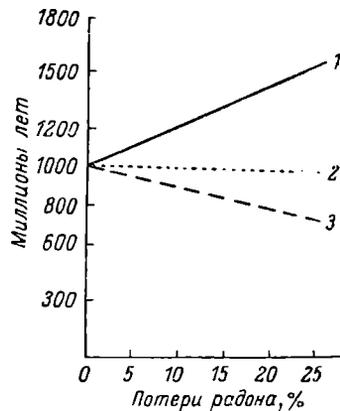
В табл. 15 приведен возраст некоторых урановых минералов, вычисленный на основании четырех изотопных соотношений.

Возраст по  $\text{Rb}^{207}/\text{Rb}^{206}$  и  $\text{Rb}^{206}/\text{U}^{238}$  вычислен также с учетом измеренного коэффициента эманирования радона. Возраст, вычисленный по отношениям  $\text{Rb}^{207}/\text{U}^{235}$  и  $\text{Rb}^{207}/\text{Rb}^{206}$ , приведен для сравнения как независимый от эманирования радона (Kulp et al., 1954).

Значения возраста самарскита, вычисленные по всем соотношениям, находятся в согласии, за исключением возраста, определенного по отношению  $\text{Rb}^{207}/\text{Rb}^{206}$ . При введении поправки на  $K_{\text{Rn}}$  значения возраста практически не изменяются. Авторы считают, что если бы произошла потеря радона, равная 14%, то возраст по отношениям  $\text{Rb}^{206}/\text{U}^{238}$  и  $\text{Rb}^{207}/\text{Rb}^{206}$  был бы

равен 550 млн лет. Известно, что район Спрюс Пайп, где был добыт самарскит, подвергся региональному метаморфизму спустя 100 млн лет после того, как этот минерал был образован. Хотя потеря радона из самарскита при комнатной температуре составляет менее 0.1%, не исключена возможность, что за время своего существования он мог подвергаться длительному нагреву, в течение которого  $K_{\text{Rn}}$  был больше.

Рассмотрение результатов определения возраста остальных образцов, помещенных в табл. 15, приводит к выводу, что введение поправок требует ряда произвольных допущений. Так, для самарскита и смоляной руды из Николсон Майн требуется увеличение значений коэффициента эманирования в 5—10 раз. Введение же поправки для урановых смолков из Мерисвийл Утах и Эльдорадо Майн не приводит к заметному изменению возраста. Значения возраста для уранинита Катанги и без поправок находятся в относительно хорошем согласии.



Фиг. 12. Влияние потери радона на вычисленный возраст по отношениям  $\text{Rb}^{207}/\text{Rb}^{206}$  (1);  $\text{Rb}^{207}/\text{U}^{235}$  (2);  $\text{Rb}^{206}/\text{U}^{238}$  (3).

Т а б л и ц 15

Влияние потери радона на возраст, определяемый по различным изотопным соотношениям, и сравнение их с возрастом, вычисленным по отношениям, не зависящим от эманирования радона (Kulp, Bate, Gilletty, 1954)

Образец, местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %				K <sub>Rn</sub> при комнатной температуре	Вычисленный возраст, млн лет			
	U	Tl	SPb	204	206	207	208		$\frac{207}{206}$	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{210}{206}$
Самарскит, Северная Каролина	13.06	1.11	0.60	0.02	91.2	5.60	3.18	0.025	{ 699 699	312 312	362	325
Урановая смолка, контакт, Лэйк, Канада	19.46	0.22	2.51	0.97	44.88	16.63	37.52	7.37	{ 1212 1056	840 902	942	864
Урановая смолка, Централ Сити, Канада	64.66	0.18	0.79	0.57	65.7	11.78	21.97	8.62	{ 250 34	51 55	56	58
Урановая смолка, Мерсвиул, Утах	7.70	—	0.0267	0.105	85.89	9.76	4.36	7.63	9	{ 9.8 10.5	24	—
Уранинит, Катанга, Конго	76.00	0.01	7.52	0.01	94.0	5.93	0.07	1.36	{ 705 679	668 677	677	650
Урановая смолка, Эльдorado Майн, Большое Медвежье озеро	45.85	8.39	—	0.24	82.6	9.66	7.52	0.35	{ 1251 1244	1015 1019	1088	1105
Смоляная руда, Николсон Майн, Кордильеры	44.31	4.91	—	0.02	92.44	7.25	0.32	2.22	{ 1141 1098	730 746	828	—

П р и м е ч а н и е. Значения возраста во второй строке получены при введении поправки на эманирование радона.

Следует отметить, что хотя приведенные в таблице примеры определения возраста были специально подобраны авторами, однако несмотря на это, правильность введения поправки на эманирование может вызывать возражения. Вместе с тем имеется ряд данных по определению возраста, введение поправок на эманирование в которые не позволяет сколько-нибудь сгладить результаты, полученные по разным отношениям.

Таким образом, теоретические представления о роли эманирования при определении возраста свинцовым методом Викмана (Wickman, 1948), Холмса (Holmes, 1948a), Калпа (Kulp, 1955a) и предложенные в связи с этим поправки при вычислении возраста являются недостаточно обоснованными, поэтому следует выбирать образцы минералов с минимальным коэффициентом эманлирующей способности, тогда не потребуется вводить какие-либо поправки на эманирование. Попытки некоторых авторов (Калп и др.) вводить поправки на эманирование в тех случаях, когда коэффициент эманлирующей способности мал, являются совершенно произвольными.

### Метод выщелачивания

Сущность метода выщелачивания заключается в изучении связи между состоянием радиоактивных изотопов в кристаллической решетке и способностью их переходить в раствор.

Впервые метод выщелачивания — экспериментального изучения процессов миграции и форм нахождения радиоактивных изотопов — был предложен автором в 1930 г.

Этот метод в исследованиях некоторых авторов используется лишь для внесения поправок в определение абсолютного возраста свинцовым методом. Следует отметить, что подобное применение метода выщелачивания без изучения всей проблемы миграции радиоактивных изотопов вряд ли может оказаться плодотворным.

Более полное изучение всей проблемы выщелачивания как с точки зрения состояния радиоактивных изотопов в кристаллической решетке, так и состояния самой кристаллической решетки позволяет, с одной стороны, изучить миграцию радиоактивных изотопов в твердом теле и, с другой — установить критерии оценки вероятности того или иного значения возраста (Старик и др., 1960д).

Вопрос о состоянии радиоактивных изотопов в природных образованиях был впервые отчетливо поставлен В. И. Вернадским при рассмотрении геохимии урана и тория. Вернадский считал, что уран, торий и продукты их распада находятся в породах в рассеянном состоянии, в виде отдельных атомов.

Впоследствии исследования автора этой книги показали, что при изучении этого вопроса следует обратить особое внимание на различие в поведении материнских и дочерних веществ (Старик, Сегель, 1933, 1937; Старик, 1936б, 1943а; Starik, 1933; Сегель, 1938), которое обусловлено неодинаковым положением атомов этих веществ в кристаллической решетке: поведение радиоактивных изотопов, существовавших в момент образования кристаллической решетки, и радиоактивных изотопов, образовавшихся впоследствии в результате радиоактивного распада материнских веществ, может оказаться различным. Эту особенность поведения материнских и дочерних веществ необходимо учитывать при рассмотрении выщелачивания радиоактивных изотопов как причины нарушения соотношений изотопов, по которым производится вычисление возраста.

Изучение выщелачиваемости проводилось в статических и динамических условиях на большом числе минералов с определенным многих радиоактивных изотопов.

Опыты по выщелачиванию с применением статического метода проводились следующим образом: навеска минерала, раздробленная до определенной крупности зерна, помещалась в стакан, который зашлюсился определенным раствором. Величина навески варьировалась в зависимости от активности минерала и состава воздействующего раствора и обычно подбиралась так, чтобы измерения выщелоченных радиоактивных изотопов могли быть отчетливыми.

Процесс выщелачивания можно схематически представить следующим образом.

**Первая стадия.** Атомы радиоактивных изотопов тем или иным путем попадают в нарушения кристаллической решетки минерала.

**Вторая стадия.** Устанавливается адсорбционное равновесие: атомы изотопа на стенках капилляров  $\rightleftharpoons$  атомы изотопа в капиллярной воде.

**Третья стадия** происходит при взаимодействии минерала с капельножидкой средой. В этом случае устанавливается адсорбционное равновесие: атомы изотопа на стенках капилляров  $\rightleftharpoons$  атомы изотопа в объеме выщелачивающего раствора. Первую и вторую стадии следует рассматривать как стадии, предшествующие выщелачиванию; в эти стадии происходит накопление атомов изотопов в капиллярах и нарушениях.

Во всех исследованных случаях при отсутствии растворения наблюдалась большая выщелачиваемость продуктов распада по сравнению с материнскими элементами. В качестве примера

можно привести результаты изучения выщелачиваемости радия и урана из хлопинита (табл. 16).

Следует обратить внимание на то, что в зависимости от кислотности раствора отношение радия к урану меняется довольно резко. При большой кислотности оно приближается к 1, так как уран и радий при этих условиях переходят в раствор в равновесных количествах. Приближенные отношения к 1 при выщелачивании крепкими растворами кислоты можно наблюдать и при изучении сравнительной выщелачиваемости ThX и Th из монацита, торита, виикита и др. (Старик и др., 1958з; Старик, Лазарев 1959в; Старик, Полевая, 1957).

Преимущественная выщелачиваемость радия может быть объяснена большим содержанием радия в зонах нарушений минерала.

Данные по сравнительному выщелачиванию радиоактивных изотопов показывают, что соотношение изотопов элементов в капиллярах и нарушениях решетки обычно иное, чем в самой кристаллической решетке минерала.

Представляется, что именно те атомы, которые находятся в капиллярах, и ответственны в большинстве случаев за смещение изотопных соотношений элементов, наблюдаемых в природе, так как они находятся там в иной, более миграционноспособной форме, чем в кристаллической решетке. Трудно представить себе такие природные процессы, которые могли бы привести хотя бы к незначительному растворению таких труднорастворимых минералов, как монацит, циркон и др. Более вероятным является удаление всех или какой-то части атомов из капилляров минерала, где они находятся в более подвижном состоянии по сравнению с атомами, закрепленными в узлах кристаллической решетки.

Изучение состояния радиоактивных изотопов в минералах и является в какой-то степени индикатором изменений, которые протекали в минерале за время его геологической истории. Поэтому для понимания процессов, приводящих к нарушению соотношений радиоактивных изотопов в минерале, прежде всего следует рассмотреть те процессы, которые приводят к накоплению их в этих трещинах и капиллярах. Этими про-

Таблица 16

Выщелачиваемость урана и радия из хлопинита соляной кислотой (Старик, Сегель, 1937)

Среда HCl	Выщелачиваемость, %	
	Pa	U
0.001 н.	0.29	0.05
0.01 н.	0.55	0.3
0.1 н.	1.40	1.18
1.0 н.	3.81	3.84

цессами являются: 1) разрушение кристаллической решетки минерала, 2) радиоактивная отдача образующихся ядер, 3) диффузия радиоактивных изотопов по кристаллической решетке.

**1. Разрушение кристаллической решетки минерала.** Как следует из многочисленных работ по изучению процессов эманации, а также из работ по изучению выщелачивания радиоактивных изотопов, минералы не представляют собой однородной решетки.

Разрушение решетки может происходить как за счет взаимодействия минерала с окружающей средой, так и за счет радиоактивного распада. Определяющим процессом, вероятно, является разрушение решетки за счет энергии распада радиоактивных изотопов, находящихся в минерале.

Хамберг (Hamberg, 1914) предположил, что процесс метамиктизации связан с наличием в минералах радиоактивных изотопов, которые выделяют необходимую энергию для разрушения кристаллической связи. В более поздних работах это предположение нашло серьезное подтверждение, и в настоящее время ряд исследователей пытается установить связь между разрушением решетки, активностью образца и временем воздействия излучения для геологического датирования (Holland, Kulp, 1950; Hurley, Fairbairn, 1953; Holland, Gottfried, 1955; Fairbairn, Hurley, 1957).

Особенно сильно радиоактивный распад должен влиять на атомы, находящиеся на поверхности минерала, так как выбитый атом может сразу же вступить в химическую реакцию с молекулами окружающей среды, например водой, перейдя в химическую форму, не способную обмениваться с кристаллической решеткой минерала. Подобное разрушение решетки за счет распада может привести к попаданию некоторой части атомов урана и тория в нарушения кристаллической решетки. Эти атомы должны быть более подвижными по сравнению с атомами, закрепленными в узлах решетки, и поведение их должно соответствовать поведению радия, тория X, радиоотория и других дочерних продуктов, попавших в капилляры вследствие радиоактивной отдачи.

Подтверждением сказанного могут явиться данные (Старик и др., 1955д) по повторному выщелачиванию радия и урана из алмадина (табл. 17). При повторном воздействии воды процент урана, выщелоченного из данного образца, меняется. Если бы переход урана в раствор имел место лишь в результате растворения минерала, то из данного образца в идентичных условиях повторно должно было бы выщелачиваться одинаковое количество урана. Постепенное уменьшение количества

урана, переходящего в раствор, указывает на то, что часть его вследствие разрушения решетки находится в особом, более подвижном состоянии.

Вопрос о форме нахождения атомов радиоактивных изотопов в капиллярах наиболее изучен для радия и его изотопов. Капилляры, как указывалось ранее, обычно заполнены водой, которая, вероятно, содержит некоторое количество растворенных солей и имеет рН, близкий к 7. Атомы радия могут существовать в капиллярной воде лишь в виде катионов, которые распределяются между капиллярной водой и стенками капилляров. При этом, как показывают опыты, основная масса атомов радия находится в адсорбированном состоянии на стенках капилляров.

Поэтому при воздействии на такой минерал раствора, содержащего в своем составе десорбирующие ионы ( $Ba^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Ca^{++}$  и т. д.), происходит десорбция атомов радия со стенок капилляров и переход их в раствор (Сегель, 1938; Старик, 1943а).

Процент адсорбции изменяется не только для различных минералов, но и для различных образцов одного и того же минерала.

В случае хлосинита растворенные в воде атомы составляли, по расчетам К. Ф. Лазарева, лишь 10%, для монацита — 2%, для ферриторита — 10—15%. Правильность высказанного представления подтверждается данными по влиянию на выщелачивание различных катионов. По силе воздействия катионы располагаются в ряд:  $H^+ > Ba^{++} > Pb^{++} > Sr^{++} > Ca^{++} > K^+ > Na^+$  (Старик, 1943а).

Полученные экспериментальные данные показывают, что количество выщелоченного радиоактивного изотопа соответствует сотням и тысячам мономолекулярных слоев минерала, если предположить, что радиоактивные изотопы из этих слоев переходят в раствор полностью. Следовательно, при выщелачивании участвует некоторый объем минерала, и выщелачиваемость должна определяться в значительной мере диффузией из глубины капилляров и нарушений. Влияние диффузии на выщелачивание было выяснено специально поставленными опытами. Оказалось, что при повторных выщелачиваниях процент выделившегося радия уменьшается. Однако, если сделать перерыв в выщелачивании на длительное время, то при

Таблица 17

Сравнительная выщелачиваемость радия и урана из альмадина (Старик, Мурина, Крылов, 1955в)

Выщелачивание из альмадина	Выщелоченный Ra, %	Выщелоченный U, %
1-е	17.0	1.4
2-е	5.2	1.1
3-е	2.5	0.3

следующем выщелачивании процент выщелоченного радия вновь увеличивается. Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 18.

Таблица 18

Повторное выщелачивание Ra из хлорита (Старик, Сегель, 1937; Сегель, 1938)

Выщелачивание	Выщелоченный Ra, %
1-е	0.068
2-е	0.004
3-е	0.003
4-е	0.069

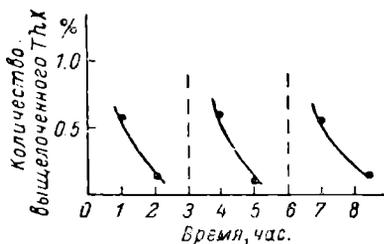
Выщелачивание проведено спустя 1.5 года.

Аналогичные результаты были получены при изучении выщелачивания из ферриторита (Старик, Полевая, 1957). Данные представлены в табл. 19 и на фиг. 13—15.

Проведенные серии опытов отличаются лишь сроком выщелачивания.

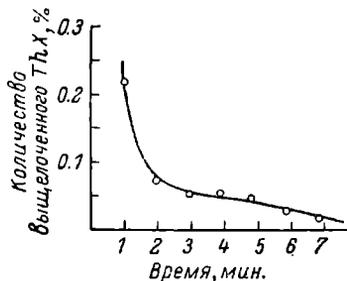
Опыты со сроком выщелачивания в 1 мин. проводились в одной и той же навески без перерыва между отдельными выщелачиваниями. По окончании выщелачивания раствор сливался

декантацией, немедленно наливалась новая порция раствора и т. д. На смену раствора тратилось в среднем 30 сек. После 10 го выщелачивания был сделан 15-минутный перерыв, вслед за которым проведено 11-е выщелачивание со сроком



Фиг. 13. Повторные выщелачивания ThX (срок 1 час).

Штриховые линии — перерывы.



Фиг. 14. Повторные выщелачивания ThX (срок 1 мин.)

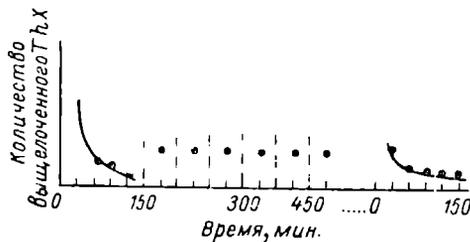
в 15 мин. Резкое уменьшение выщелачивания происходит уже после 1-й пробы. Последующее выщелачивание показывает значительно меньшее количество ThX, так как ранее образовавшийся ThX уже удален с поверхности, а новые атомы за столь короткий срок не успевают образоваться. Во всем объеме навески минерала в течение 1 мин. образуется приблизительно 0.01% ThX. Поэтому количество выщелоченного ThX (0.55%) после 15-минутного перерыва подтверждает явление диффузии

Т а б л и ц а 19

Повторное выщелачивание ThX из ферриторита длительностью в 1 мин. (Старик, Полевая, 1957)

Выщелачивание	Выщелоченный ThX	Выщелачивание	Выщелоченный ThX
1-е	0,220	7-е	0,022
2-е	0,068	8-е	0,022
3-е	0,054	9-е	0,022
4-е	0,050	10-е	0,022
5-е	0,050	Перерыв 15 мин.	—
6-е	0,025	11-е (длительность 15 мин.)	0,55

по капиллярам при процессе выщелачивания. Аналогичные серии опытов проведены со сроком выщелачивания 1 час.



Фиг. 15. Повторные выщелачивания ThX (срок 30 мин).

Штриховые линии — перерывы.

и 30 мин. Во всех случаях наблюдается одна и та же закономерность.

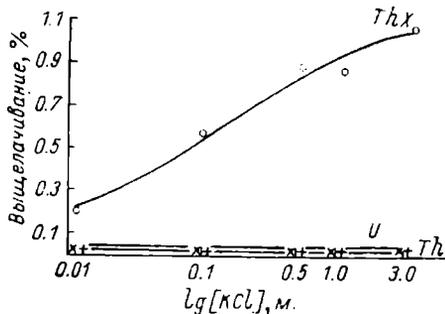
а. Резкое уменьшение количества выщелоченного ThX после 1-го выщелачивания.

б. Дальнейшее уменьшение количества выщелоченного ThX при повторных выщелачиваниях, следующих друг за другом без перерыва.

В течение 30 мин. во всем объеме минерала (0,5 г) образуется около 0,3% ThX, а за 1 час — около 0,7% ThX. Следовательно, и в этих случаях количество выщелоченного ThX не может быть объяснено радиоактивной отдачей. Восстановление выщелачиваемости после перерыва также говорит о том, что процесс обусловлен диффузией по капиллярам минерала.

Таким образом, выщелачивание ThX из ферриторита происходит следующим образом. Вначале десорбируется ThX

с внешней поверхности минерала, а затем его количество пополняется за счет процесса диффузии из глубины минерала. Для других минералов этот процесс может протекать иначе, так как доступность к зонам выщелачивания зависит от размеров капилляров, поэтому чем они больше, тем быстрее проходит процесс выщелачивания. Следовательно, чем больше размеры капилляров, тем



Фиг. 16. Зависимость выщелачивания радиоэлементов из монацита от логарифма концентрации хлористого калия.

меньше различия в выщелачивании с внешней и внутренней поверхностей. В этом случае кинетика выщелачивания будет подчиняться только адсорбционному равновесию.

Экспериментальные данные показывают, что в процессе выщелачивания изотопов радия устанавливается адсорбционное равновесие между раствором и стенками капилляров. Трудно представить, что аналогичное адсорбционное

равновесие может иметь место для материнских веществ — урана и тория, так как механизм перехода в раствор определяется состоянием элемента в капиллярной воде. Атомы же урана, тория и редких земель, по всей вероятности, находятся в нарушениях решетки в виде продуктов гидролиза или каких-

Таблица 20

Зависимость выщелачиваемости элементов из монацита от концентрации нейтральных растворов KCl. Навеска 10 г. Объем раствора 400 мл (И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Петряев, Лазарев, Елизарова, 1960л)

Концентрация соли, м.	Выщелачиваемость, %			
	ThX	U	Th	RdTh
0	0.06	0.03	0.02	0.02
0.01	0.20	0.03	0.02	0.02
0.1	0.56	0.03	0.01	0.02
0.5	0.91	0.03	0.01	0.02
1.0	0.90	0.06	0.02	0.03
3.0	1.18	0.05	0.03	0.05

либо других труднорастворимых соединений, так как они не вымываются водой или растворами нейтральных солей и катионы выщелачивающего раствора не оказывают на них десорбирующего воздействия (табл. 20, 21 и фиг. 16).

Таблица 21

Зависимость выщелачиваемости элементов из вилкита от концентрации нейтральных растворов KCl. Навеска 10 г. Объем раствора 400 мл (Старик, Лазарев, 1959г)

Концентрация соли, м.	Выщелачиваемость, %			
	ThX	U	Th	RdTh
0	0.03	0.02	0.01	—
0.1	1.9	—	0.03	0.05
0.5	4.1	0.03	0.02	0.05
1.0	6.4	—	0.03	0.06
3.0	6.7	—	0.06	—

Как следует из табл. 20 и 21, величины выщелачиваемости тория X приближаются к некоторому постоянному значению. По мере роста концентрации десорбирующих катионов  $K^+$  и  $Ba^{++}$  десорбция радиоактивных изотопов с поверхности капилляров растет и при некоторой концентрации катионов достигает максимума. Совершенно иная картина наблюдается для урана, тория и их изотопов. Выщелачиваемость этих элементов растворами солей крайне незначительна и практически равна их выщелачиваемости чистой водой, что позволяет заключить об отсутствии десорбции этих элементов со стенок капилляров при значительных концентрациях солей.

Для того чтобы атомы этих элементов могли выщелачиваться, необходимо перевести их в катионную форму, т. е. растворить продукты гидролиза. Этого можно достигнуть, применяя для выщелачивания растворы, подкисленные до рН 1—2. В табл. 22—24 приведены данные по выщелачиваемости урана и тория из минералов растворами солей, подкисленных соляной кислотой. Кислотность этих растворов была выбрана с таким расчетом, чтобы они не могли оказать значительного растворяющего действия на минералы, но в то же время могли перевести продукты гидролиза в растворимое состояние. Из приведенных данных видно, что подобные растворы наряду с радием выщелачивают также уран и торий, причем наблюдается явная зависимость выщелачиваемости этих элементов от концентрации десорбирующего катиона в растворе. В по-

ведении урана и тория при выщелачивании проявляется различие, обусловленное химической природой их ионов, которое выражается в том, что для десорбции тория требуются значительно большие концентрации десорбирующего катиона в растворе, чем для десорбции урана.

Наряду с атомами урана и тория в капиллярах изученных минералов находятся, как показывают опыты, и атомы редких земель. Величина выщелачиваемости их для монацита лежит в пределах 0.3—0.4%. Несколько повышенный процент выщелачиваемости редких земель для монацита в случае растворов хлористого кальция с кислотностью 0.1 м. объясняется, вероятно, небольшим растворением минерала.

Тот факт, что торий, уран и редкие земли выщелачиваются слабopодкисленными растворами солей, когда растворение минерала заведомо не имеет места, подтверждает предположение о том, что в капиллярах и трещинах минералов, связанных с внешней поверхностью, находится некоторое количество атомов элементов, входивших ранее в кристаллическую решетку.

Между полностью разрушенной и неразрушенной частями кристаллической решетки нельзя провести резкой границы. Разрушение решетки убывает, очевидно, от поверхности в глубь кристалла.

Таблица 22

Зависимость выщелачиваемости радиоактивных изотопов из монацита от концентрации растворов KCl с постоянной кислотностью, равной 0.05 м. Навеска 10 г. Объем раствора 400 мл (Старик, Лазарев, 1959в)

Концентрация KCl, м.	Выщелачиваемость, %			
	Ra	ThX	U	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	4.9	2.0	2.0	0.36
0.01	5.6	2.2	2.2	0.35
0.1	7.1	2.8	2.5	0.37
1.0	7.1	2.9	2.7	0.34
2.9	7.4	2.6	2.8	0.49

2. Радиоактивная отдача образующих ядер. Количество радиоактивных изотопов, способное вылететь с единицы поверхности минерала, определяется энергией отдачи ядра и концентрацией материнского радиоактивного изотопа вблизи поверхности минерала. Эта зависимость была выражена Флюгге

Т а б л и ц а 23

Зависимость выщелачиваемости радиоактивных изотопов из монацита от концентрации раствора  $\text{CaCl}_2$  с постоянной кислотностью, равной 0.1 м. Навеска 10 г. Объем раствора 400 мл (И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Петряев, Лазарев, Елизарова, 1960л)

Концентрация $\text{CaCl}_2$ , м.	Выщелачиваемость, %				
	Ra	ThX	U	Th	$\text{TR}_2\text{O}_3$
0	—	2.7	2.4	0.10	0.50
1	7.6	3.0	3.4	0.21	0.60
2	8.1	3.1	3.4	0.30	0.63
4.6	8.7	3.1	—	1.12	0.65

Т а б л и ц а 24

Зависимость выщелачиваемости радиоактивных изотопов из вивкита от концентрации раствора  $\text{CaCl}_2$  с постоянной кислотностью 0.02 м. Навеска 10 г. Объем раствора 400 мл (И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Петряев, Лазарев, Елизарова, 1960л)

Концентрация $\text{CaCl}_2$ , м.	Выщелачиваемость, %				
	Ra	ThX	U	Th	$\text{TR}_2\text{O}_3$
0	4.2	6.0	1.5	0.09	1.0
0.1	4.6	6.7	1.7	0.11	1.1
0.5	5.0	6.9	1.8	0.14	1.5
1.0	5.2	6.8	2.5	0.21	1.5
4.8	5.5	6.1	4.3	0.85	1.7

и Цименсом (Flugge, Zimmens, 1939) для любой поверхности в следующей формуле:

$$B_0 = \frac{R}{4} \rho \frac{S}{M}, \quad (2)$$

где  $B_0$  — доля атомов радиоактивного изотопа, вылетающих с поверхности минерала;  $R$  — пробег ядра отдачи в минерале;  $\rho$  — плотность минерала;  $S$  — поверхность минерала;  $M$  — масса минерала.

Если определить величины  $R$ ,  $\rho$ ,  $S$ ,  $M$ , то тем самым можно определить количество радиоактивного изотопа, выделяющегося из минерала за счет отдачи ядра. Плотность и вес минерала находят обычными методами, пробег ядра отдачи можно вычислить, согласно правилу Брегга—Климана, при предположении, что отношение тормозной способности среды к тормоз-

ной способности воздуха для ядер отдачи равно этому отношению для альфа-частиц. Эти величины для исследованного монацита следующие:  $\rho = 5 \text{ г/см}^3$ ; величина  $M$  зависит от опыта;  $R = 4.45 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Таким образом, чтобы найти  $B_0$ , необходимо определить поверхность минерала, соответствующую массе  $M$ .

Если, однако, расстояние между частицами меньше величины пробега атомов отдачи в среде, где находится частицы, то какая-то часть атомов отдачи может внедриться вновь в кристаллическую решетку. В результате этого доля атомов отдачи, оставшихся в капиллярах, будет меньше общей доли атомов отдачи, поступающей из кристаллической решетки. Кроме того, при этом какая-то часть атомов, которая вылетает с внешней поверхности частицы минерала, также может внедриться в соседнюю частицу минерала. Тогда доля атомов, остающаяся в капиллярах и промежутках между частицами (Баранов и др., 1958), будет

$$B_0 = \frac{1}{4} \frac{RS}{m} \rho \frac{2\pi}{R_c} \left(1 - \frac{\bar{r}}{2R_c}\right), \quad (3)$$

где  $S$  — общая поверхность;  $\bar{r}$  — среднее расстояние между частицами;  $\rho$  — плотность частиц;  $m$  — вес вещества;  $R_c$  — пробег в среде. При  $\bar{r} \gg R_c$  уравнение (3) приобретает первоначальный вид (2); при  $\bar{r} \ll R_c$  уравнение (3) приобретает следующую форму:

$$B_0 = \frac{1}{2} \frac{R}{R_c} \frac{S}{m} r \rho.$$

Заменив отношение пробегов  $\frac{R}{R_c}$  на  $\frac{\rho_c \sqrt{\bar{m}}}{\rho \sqrt{\bar{m}_c}}$ , получим

$$B_0 = \frac{1}{2} \frac{S}{m} r \rho_c \sqrt{\frac{\bar{m}}{\bar{m}_c}}, \quad (4)$$

где  $\rho_c$  — плотность среды капилляров;  $\bar{m}$ ,  $\bar{m}_c$  — средние атомные веса вещества и среды.

Из уравнения (4) следует, что когда  $\bar{r} \ll R_c$ , доля частиц, поступающих из кристаллической решетки, не зависит от величины пробегов  $R$  и  $R_c$ , а пропорциональна среднему расстоянию между частицами, плотности вещества, заполняющего поры, и корню квадратному отношения средних атомных весов вещества и среды.

Таким образом, в зависимости от величины капилляров, плотности вещества, заполняющего капилляры, и самого минерала может быть два крайних случая.

1. Доля атомов отдачи, поступающих из кристаллической решетки, полностью зависит от энергии ядер отдачи (2).

2. Доля атомов отдачи, поступающих из кристаллической решетки, не зависит от энергии ядер отдачи (4).

В зависимости от ряда факторов капилляры могут иметь самые разнообразные размеры. Кроме этого, среда, заполняющая капилляры, также может быть разной. Поэтому при использовании различных минералов могут встретиться случаи применимости формул (2) и (4).

В настоящее время для минералов неизвестны методы, которые бы позволили определить среднюю величину капилляров. Поэтому при определении поверхности минералов, а также влияния энергии ядер отдачи приходится исходить из формулы (2).

Эта формула позволяет определить поверхность, принимающую участие в процессах миграции. При этом могут быть случаи, когда величина поверхности отвечает истинной поверхности, и случаи, когда экспериментально найденная величина меньше истинной поверхности.

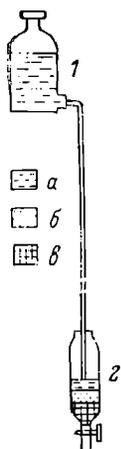
Действительно, если какая-то часть ядер отдачи внедряется вновь в кристаллическую решетку, то  $B_0$  экспериментальное будет меньше  $B_0$  теоретического, и, следовательно, поверхность, найденная из опыта, будет меньше истинной.

Определение поверхности можно осуществить путем динамического выщелачивания изотопов радия и тория X. Сущность метода заключается в изучении кинетики выщелачивания в зависимости от количества раствора, проходящего за определенный промежуток времени. Этот метод позволяет оценить количество радиоэлемента, попавшее в раствор за счет растворения и за счет выщелачивания (Петряев, 1959).

Динамическое выщелачивание проводится следующим образом: навеска минерала помещается в делительную воронку с притертым краном, дно которой перед помещением в нее минерала плотно заполняется стеклянной ватой. Затем воронка закрывается притертой пробкой с двумя входами: один из них при помощи каучуковой трубки длиной около 2—3 м соединяется с бутылкой объемом 5—6 л, в которую помещается воздействующий раствор; другой вход из делительной воронки соединяется с краном, который позволяет регулировать давление и объем раствора в воронке. Схема прибора приведена на фиг. 17.

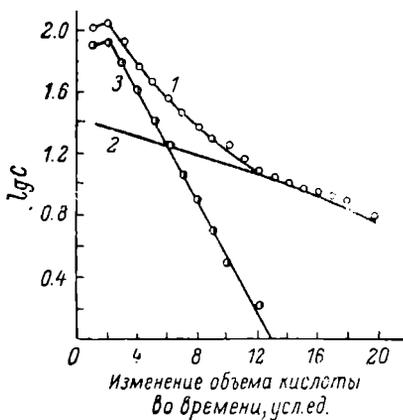
Так как раствор поступает из бутылки 1, в сосуде 2 можно сохранять постоянное давление, тем самым постоянную скорость протекания раствора через минерал, а во-вторых, увеличивать или уменьшать давление в зависимости от того, какая

нужна скорость пропускания раствора. Данная схема установки позволяет создать скорость в пределах от 1 до 1/10 л в час. разделить общее количество воздействующего раствора на ряд последовательных проб равного объема, определить в каждой пробе содержание интересующих исследователей элементов и тем самым позволяет снять кинетику выхода радиоактивных



Фиг. 17. Схема прибора для динамического выщелачивания.

а — раствор;  
б — минерал;  
в — фильтр.



Фиг. 18. Выщелачивание радия из монацита азотной кислотой.

1 — количество радиоактивного изотопа, поступающего в раствор за счет выщелачивания и растворения; 2 — количество радиоактивного изотопа, поступающего в раствор за счет растворения; 3 — количество радиоактивного изотопа, поступающего в раствор за счет выщелачивания.

изотопов из минерала. В работах по выщелачиванию применялись и другие методы динамического выщелачивания, которые несколько сложнее, но в принципе не отличаются от описанного.

Поскольку процесс растворения и процесс собственно выщелачивания подчиняются закону мономолекулярной реакции, то и суммарный процесс выщелачивания подчиняется этому закону. Эти процессы имеют резко отличающиеся константы, поэтому при изучении кинетики выхода радиоактивных изотопов в воздействующие растворы можно графически разделить эти процессы между собой и определить количественно их соотношение. Для этого на графике откладывается  $\lg\%$  выхода радиоактивного изотопа в зависимости от числа последовательных проб.

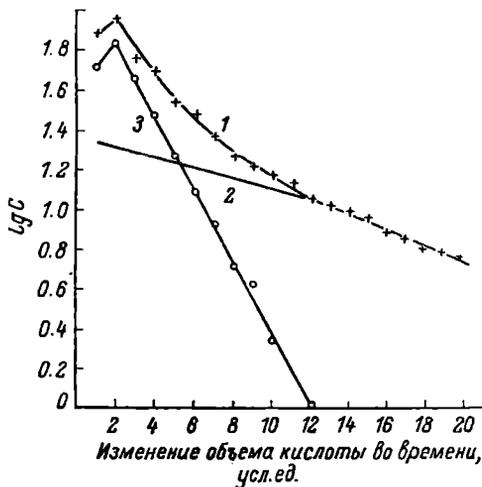
На графике получается кривая, которую легко можно разложить на две прямые, характеризующие разные процессы. На фиг. 18 и 19 приведены результаты выщелачивания ThX и Ra из монацита 1 н.  $\text{HNO}_3$  при скорости пропускания кислоты 1 л за 4 часа. Эти кривые представляют собой сумму двух прямых. Прямолинейная часть кривой отвечает процессу растворения. Если эту прямолинейную часть продлить до пересечения с осью ординат и вычесть получившуюся прямую из общей кривой, то получается вторая прямая, которая характеризует процесс собственно выщелачивания.

Подъем на кривой после первой точки объясняется тем, что в первые минуты воздействия кислоты не весь минерал участвует в процессе выщелачивания.

Для выяснения влияния на выщелачиваемость ThX и Ra процессов отдачи и диффузии был поставлен ряд повторных выщелачиваний монацита динамическим методом (табл. 25). Воздействующим раствором была 1 н. азотная кислота.

Процесс растворения связан с разрушением решетки. Значительное количество радия, попавшее за счет растворения в первых выщелачиваниях, говорит о том, что минерал не представляет собой однородной кристаллической решетки; она с поверхности сильно нарушена и поэтому легко растворяется. При повторных выщелачиваниях минерал освобождается от этой разрушенной части и делается более однородным, поэтому к 5—7-му выщелачиваниям количество радия, переходящее в раствор за счет растворения, становится постоянным.

Выщелачиваемость радия в первом выщелачивании очень значительна — 3.34%, а затем постепенно падает и доходит до 0.05% в среднем для 5—7-го выщелачивания.



Фиг. 19. Выщелачивание ThX из монацита азотной кислотой.

1 — количество радиоактивного изотопа, попадающего в раствор за счет выщелачивания и растворения; 2 — количество радиоактивного изотопа, попадающего в раствор за счет растворения; 3 — количество радиоактивного изотопа, попадающего в раствор за счет выщелачивания.

Т а б л и ц а 25

Повторные выщелачивания тория X и радия из монацита динамическим методом (И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Петрлев, Лазарев, Елизарова, 1960л; Петрлев, 1959)

№ п. п.	Время между выщелачиваниями, дни	Торий X, %			Радий, %			Радиоторий, %		
		общая выщелачиваемость	растворимость	собственно выщелачиваемость	общая выщелачиваемость	растворимость	собственно выщелачиваемость	общая выщелачиваемость	растворимость	собственно выщелачиваемость
1	—	5.15	2.65	2.50	6.16	2.83	3.34	2.9	1.85	1.05
2	95	3.57	1.36	2.18	2.56	0.98	1.58	—	—	—
3	160	2.95	0.9	2.05	1.0	0.46	0.534	0.80	0.80	0
4	10	2.74	0.78	1.96	0.41	0.28	0.13	0.42	0.42	0
5	10	2.50	0.89	1.60	0.31	0.26	0.05	0.27	0.27	0
6	10	2.55	0.89	1.65	0.30	0.27	0.03	0.29	0.29	0
7	10	2.45	0.77	1.68	0.30	0.24	0.06	—	—	—
8	10	2.45	—	—	—	—	—	—	—	—
9	3.6	1.67	0.71	0.95	—	—	—	—	—	—

Выщелачивание радия обусловлено двумя процессами: отдачи и диффузией. При повторных выщелачиваниях, проведенных через незначительные промежутки времени по сравнению с периодом полураспада радия, выщелачиваемость обусловлена только диффузией. Понятно, что это количество постепенно падает, так как происходит обеднение поверхностных слоев как за счет диффузии, так и за счет растворения. Поэтому, как только к 5—7-му выщелачиваниям извлекается избыток радия в поверхностной зоне по сравнению со средним распределением радия в минерале и растворяется более разрушенная часть минерала, количество радия, попадающего в капилляры и нарушения, доступные для действующего раствора, за счет выщелачивания становится постоянным — 0.05% за 10 дней. Отметим, что для ThX влияние диффузии должно быть еще меньше, так как продолжительность жизни этого изотопа по сравнению с радием значительно меньше.

Как следует из табл. 25, после ряда выщелачиваний процент выщелачиваемости тория X становится постоянным и зависит от промежутка времени между выщелачиваниями, т. е. торий X попадает в капилляры и трещины минерала лишь за счет отдачи, и его количество подчиняется закону накопления:

$$n_0 = n(1 - e^{-\lambda t}),$$

где  $n$  — количество, попавшее за время  $t$ ;  $n_0$  — максимальное количество;  $\lambda$  — константа распада элемента.

Постоянство выщелачиваемости ThX при повторных выщелачиваниях и постоянство выделения радиотория в раствор после ряда выщелачиваний говорят о том, что распределение радиотория в минерале становится однородным, так как разрушенная неомогенная часть минерала удаляется при первых выщелачиваниях. Если сравнить выщелачиваемость тория X и радия в ряде последовательных выщелачиваний, то с полным основанием можно считать, что торий X накапливается в капиллярах минерала лишь за счет процесса отдачи ядер. Подставляя полученные результаты в формулу (4), можно вычислить величину поверхности, принимающую участие в процессе выщелачивания. Она оказывается равной:  $S = 3.4 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/г (Петряев, 1959). Зная истинную поверхность минерала (а она в десятки раз превосходит внешнюю, кажущуюся поверхность), можно определить для каждого изотопа влияние процесса отдачи ядра на его выщелачиваемость.

Из формулы (2) следует, что, например, для изотопов радия, актиния X, тория X выщелачиваемость должна убывать в таком порядке:  $B_{AcX} > B_{ThX} > B_{Ra}$ . Многочисленные данные ряда авторов действительно подтверждают эту закономерность (Чердынцев, 1955, 1956а; Старик и др., 1955д; Kuroda, 1955). Однако следует отметить, что если пробог отдачи AcX и радия отличается на 30%, то их выщелачиваемость отличается на значительно боль-

Таблица 26

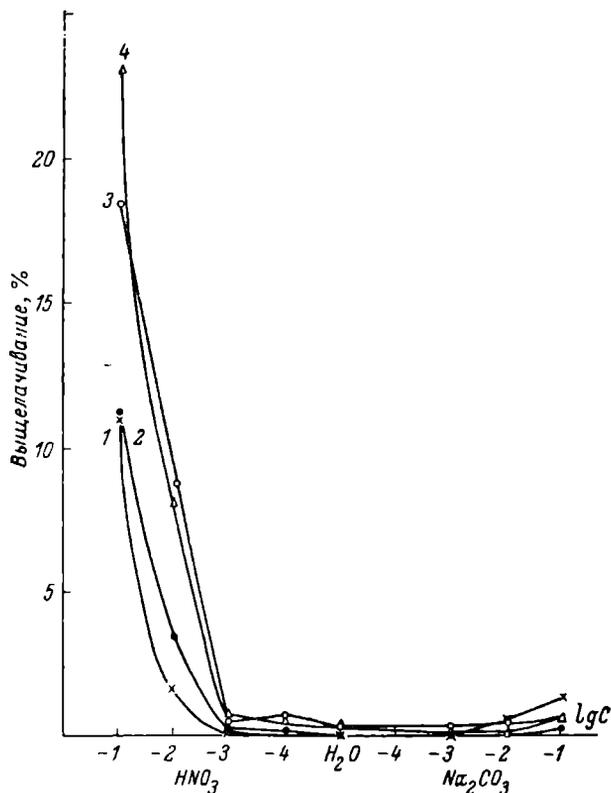
Выщелачиваемость радия, тория X и актиния X из уранинита (И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Петряев, 1955д)

Среда	Выщелачиваемость, %		
	Ra	ThX	AcX
0.1 н. HNO <sub>3</sub> . . . . .	11.2	18.4	23
0.01 н. HNO <sub>3</sub> . . . . .	3.5	8.7	8.1
0.001 н. HNO <sub>3</sub> . . . . .	0.2	0.4	0.7
0.0001 н. HNO <sub>3</sub> . . . . .	0.1	0.6	0.5
H <sub>2</sub> O . . . . .	0.075	0.3	0.3
0.001 н. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0.016	0.3	0.16
0.01 н. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0.09	0.4	0.2
0.1 н. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0.25	0.6	0.6

шие величины, как это следует, например, из табл. 26 и фиг. 20 (Старик и др., 1955д). Объяснить это можно пред-

положением, что их материнские вещества находятся в разных количественных отношениях вблизи поверхности капилляров минерала, чем в самом минерале.

Зависимость выщелачиваемости дочерних элементов от энергии ядер отдачи в чистом виде проявляется лишь тогда, когда

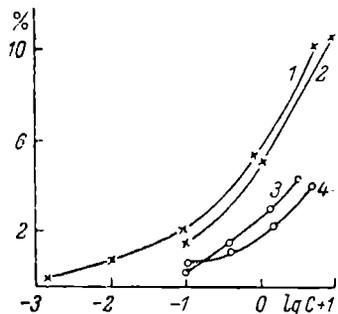


Фиг. 20. Сравнительная выщелачиваемость урана (1), радия (2), ThX (3), AcX (4) в зависимости от среды.

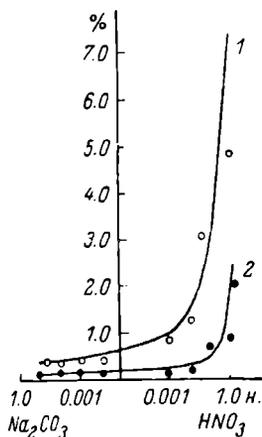
материнские радиоэлементы распределены равномерно по всему объему минерала. В действительности же процессы разрушения минерала нарушают равномерность распределения.

При рассмотрении сравнительного выщелачивания изотопов радия следует помнить, что они имеют различную предисторию образования из  $U^{238}$ ,  $U^{235}$ ,  $Th^{232}$ . Действительно,

между материнскими радиоэлементами и изотопами радия находятся радиоактивные изотопы, различные как по химическим, так и по радиоактивным свойствам. Например, при образовании ThX из  $\text{Th}^{232}$  происходит два  $\alpha$ -распада и два  $\beta$ -распада. Рассмотрим этот случай более подробно. Пусть  $\text{Th}^{232}$  распределен по решетке минерала равномерно.  $\text{MsThI}$  за счет  $\alpha$ -распада попадает в капилляры и нарушения минерала. Два последующих  $\beta$ -распада превращают его в  $\text{RdTh}$ , который находится в капиллярах в равновесном количестве с  $\text{MsThI}$ . Далее следует  $\alpha$ -распад  $\text{RdTh}$ ; при этом количество атомов ThX, попадающего в капилляры, будет складываться из двух частей: 1) атомов ThX, вылетающих из кристаллической решетки в результате отдачи, и 2) атомов ThX, образующихся из  $\text{RdTh}$ , находящегося в капиллярах. Таким образом, в капиллярах атомов ThX будет больше, чем атомов  $\text{RdTh}$ , находящихся в капиллярах. Поэтому при сравнительном выщелачивании ThX и  $\text{RdTh}$  в кислой среде ThX выщелачивается всегда больше, чем  $\text{RdTh}$ . Данные по выщелачиванию ThX и  $\text{RdTh}$  из ферриторита и монацита в различных средах приведены на фиг. 21—23.



Фиг. 21. Выщелачивание ThX (1, 2) и радиотория (3, 4) из монацита.



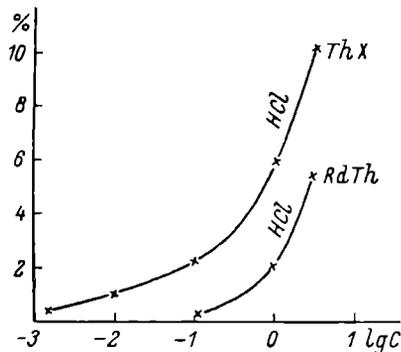
Фиг. 22. Выщелачивание ThX (1) и  $\text{RdTh}$  (2) из ферриторита азотной кислотой.

Следует, однако, отметить, что, несмотря на отсутствие прямой связи между энергией ядер отдачи и выщелачиванием,

различие в энергиях ядер отдачи является одним из существенных факторов, влияющих на смещение изотопного состава.

3. Процессы диффузии. Процессы диффузии по кристаллической решетке могут оказывать влияние на смещение соотношений радиоактивных изотопов в минерале. Эти процессы при нормальных температурах могут быть существенными лишь для  $U^{238}$ ,  $U^{235}$ ,  $U^{234}$ ,  $Io$ ,  $Th^{232}$  и стабильных изотопов свинца.

Влияние диффузии свинца в твердом минерале на смещение изотопного состава подробно разобрано Николайсенем (Nicolaysen, 1957). Получаемые



Фиг. 23. Сравнительное выщелачивание ThX и RdTh из монацита соляной кислотой различной концентрации.

расхождения в значениях абсолютного возраста по изотопным соотношениям  $Pb^{207}/Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}/U^{235}$ ,  $Pb^{206}/U^{238}$  автор объясняет диффузией свинца. Он считает, что значение коэффициента диффузии свинца в минералах (на примере монацита и циркона) должно лежать в пределах  $10^{-21}$ — $10^{-23}$  см<sup>2</sup>/сек.

Экспериментально коэффициенты диффузии свинца и радия были определены Розенквистом (Rosenquist, 1939, 1949a, 1949b) для некоторых нерадиоактивных ми-

нералов. Так, для лепидолита он равен  $10^{-21}$  см<sup>2</sup>/сек., а для альбита —  $10^{-31}$  см<sup>2</sup>/сек. По расчетам Николайсена, в случае, когда коэффициент диффузии составляет  $10^{-21}$  см<sup>2</sup>/сек., для минерала с истинным возрастом в 1000 млн лет вычисленный возраст может быть занижен на 30%, в зависимости от способа вычисления и величины зерна минерала.

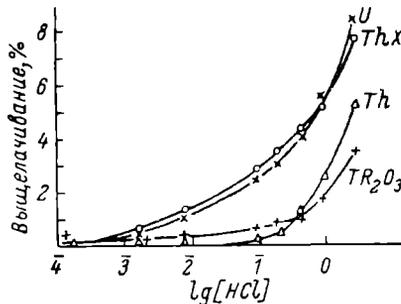
Смещение изотопного состава свинца за счет процесса диффузии должно быть заметным главным образом при изучении мономинеральных фракций породы, когда путем изотопного обмена радиогенный свинец акцессорного радиоактивного минерала может замещать обыкновенный свинец породообразующего. При миграции же радиогенного свинца из минерала за счет диффузии изотопный состав должен смещаться лишь в незначительной степени за счет различного положения изотопов свинца относительно кристаллической решетки минерала.

При выщелачивании, как уже указывалось, происходит удаление всех или какой-то части атомов из нарушений кристаллической решетки, не связанных с ее растворением. Переход

атомов элементов в раствор при выщелачивании связан не только с десорбцией их ионов со стенок капилляров, но и с растворением труднорастворимых соединений, которые образуют атомы многовалентных элементов, находящихся в нарушениях кристаллической решетки. Следует отметить, что в дальнейшем образующиеся при растворении катионы  $UO_2^{++}$ ,  $Th^{+4}$  и тому подобные адсорбируются на стенках капилляров и распределяются между поверхностью этих стенок и выщелачивающим раствором сообразно своей химической природе и составу раствора.

Из данных табл. 20 следует, что при выщелачивании монацита нейтральными растворами солей торий X выщелачивается значительно лучше, чем изотопы тория и урана. Объяснение этому было дано выше. В табл. 27 и 28 приведены данные по выщелачиванию изотопов растворами другого состава, которые значительно лучше выщелачивают уран и торий по сравнению с радием.

При определенном составе выщелачивающего раствора может происходить полная десорбция со стенок капилляров радия и урана, изотопы тория при этом выщелачиваются в значительно меньшей степени (табл. 23, 24 и фиг. 24 и 25).



Фиг. 24. Зависимость выщелачиваемости радиоактивных изотопов из монацита от логарифма концентрации соляной кислоты.

Таблица 27

Зависимость выщелачиваемости радиоактивных изотопов из монацита от концентрации растворов  $Na_2CO_3$ . Навеска 10 г. Объем раствора 400 мл (И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Петряев, Лазарев, Елизарова, 1960л)

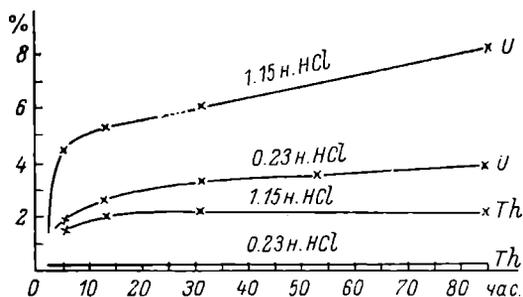
Концентрация $Na_2CO_3$ , м.	Выщелачиваемость, %			
	ThX	U	RdTh	Th
0.1	0.03	0.41	0.08	0.05
0.5	0.05	0.45	0.29	0.13
1.3	0.26	0.64	0.39	0.20

Таблица 28

Зависимость выщелачиваемости радиоактивных изотопов из монацита от концентрации растворов  $H_2SO_4$ . Навеска 10 г. Объем раствора 400 мл (И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Лазарев, Петрлев, Елизарова, 1960л)

Концентрация кислоты, м.	Выщелачиваемость, %				
	ThX	U	RdTh	Th	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.05	0	3.1	0.80	0.42	0.43
0.064	0	3.7	0.87	0.64	0.48
0.10	0	4.1	1.36	0.96	0.54
0.20	0	4.6	2.11	1.38	0.64

В табл. 29 приведены данные по выщелачиванию монацита растворами хлорного железа. Нетрудно заметить, что и в этом случае различие в поведении урана и тория сглаживается.



Фиг. 25. Сравнительное выщелачивание U и Th из монацита соляной кислотой различной концентрации в зависимости от времени.

Таким образом, степень извлечения атомов элементов из капилляров в большой мере зависит как от химических свойств ионов, так и от состава выщелачивающего раствора. Между тем это обстоятельство подчас не принимается во внимание, что может привести к неправильным выводам при интерпретации результатов выщелачивания. Следует отметить, что и в природных условиях также может происходить преимущественное выщелачивание одного или нескольких радиоактивных изотопов, что приводит к смещению соотношений, по которым производится вычисление возраста.

Т а б л и ц а 29

Зависимость выщелачиваемости радиоактивных изотопов из монацита от концентрации растворов хлорного железа. Навеска 10 г. Объем раствора 400 мл (И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Петряев, Лазарев, Елизарова, 1960л)

Концентрация, м.	Выщелачиваемость, %			
	[H <sup>+</sup> ]	U	RdTh	Th
0.1	0.05	2.1	1.3	0.9
0.5	0.20	2.5	2.1	1.5
1.0	0.32	2.5	2.2	1.6

Практически довольно трудно подобрать такой раствор для выщелачивания, который в одинаковой степени удалял бы атомы всех изотопов из капилляров изучаемого минерала, не подвергая его при этом значительному растворению. Поэтому необходимо рассмотреть те методы, которые могут оказаться полезными для определения соотношения изотопов элементов в разрушенной части минерала (в его капиллярах).

Долю атомов изотопов (в процентах от общего их количества в минерале), находящихся в нарушениях кристаллической решетки минерала, называют предельной выщелачиваемостью этого изотопа и обозначают ее  $V_X$ , где X — изотоп (Лазарев, 1959). Для того чтобы из опытов по выщелачиванию определить эту величину, необходимо добиться полного извлечения атомов изотопов из капилляров или определить долю атомов, переходящих в раствор. Зная эту долю, легко вычислить величину предельной выщелачиваемости.

Величина предельной выщелачиваемости изотопа зависит от величины поверхности минерала, с которой соприкасается выщелачивающий раствор. Поэтому для того чтобы иметь возможность сравнивать между собой величины предельной выщелачиваемости различных изотопов, подобные опыты необходимо проводить так, чтобы были фиксированы все те условия, от которых зависит величина поверхности, доступная для выщелачивающего раствора, в частности не должно происходить заметного растворения минерала.

Для определения величины предельной выщелачиваемости легко десорбируемых ионов (радий) можно, увеличивая концентрацию десорбирующего катиона в растворе ( $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Ba^{++}$  и т. п.), добиться того, что при дальнейшем увеличении концентрации соли процент выщелачиваемости элемента не

будет увеличиваться. Найденный при этом процент выщелачиваемости и будет являться величиной предельной выщелачиваемости. Из табл. 22, 23 видно, что в монаците величина предельной выщелачиваемости равна для тория X  $2.8 \pm 0.2\%$ , для радия  $7 \pm 0.5\%$  и для урана  $2.8 \pm 0.2\%$ . В случае виикита (табл. 21 и 24) эта величина равна для тория X  $6.5 \pm 0.5\%$ , а для радия  $5 \pm 0.5\%$ .

Следует отметить, что в некоторых случаях величины предельной выщелачиваемости изотопов радия, определенные с помощью нейтральных и подкисленных растворов, отличаются друг от друга. Так, при определении величины ThX для монацита с помощью нейтральных растворов солей была получена величина 1.2%, в то время как в кислой среде — 2.8%. Подобное различие можно объяснить тем, что некоторая часть атомов радия способна удерживаться труднорастворимыми соединениями, образуемыми атомами тория, урана и редких земель, находящихся в капиллярах минерала.

Для определения величины предельной выщелачиваемости изотопов тория, атомы которых десорбируются со стенок капилляров с большим трудом, применяют другой метод, основанный на использовании радиоактивных индикаторов. Метод заключается в том, что перед началом выщелачивания в систему вводится индикатор на изучаемый элемент, а по окончании процесса определяется его содержание в растворе, которое при установившемся адсорбционном равновесии соответствует проценту десорбции выщелачиваемого изотопа. Зная процент десорбции изотопа со стенок капилляров и процент выщелачиваемости изотопа, нетрудно вычислить величину предельной выщелачиваемости. В табл. 30 приведены значения В для тория и радиотория, полученные для монацита с индикатором  $UX_1$ .\*

Подобное применение индикатора возможно, очевидно, только в том случае, если при выщелачивании атомы индикатора и выщелачиваемого изотопа полностью смешиваются. Постоянство  $RdTh$  и  $Th$ , полученных при выщелачивании растворами разного состава, показывает, что оно действительно имеет место.

Из табл. 30 видно, что  $RdTh$  выщелачивается больше тория. Как указывалось ранее, основная масса урана и тория находится в узлах кристаллической решетки минералов. Частично атомы этих элементов попадают в капилляры минералов за счет разрушения решетки. Можно было бы ожидать, что атомы

---

\* Значение выщелачиваемости редких земель, лежащее в пределах 0.4—0.5%, показывает, что растворения минерала не происходит.

Таблица 30

Зависимость выщелачиваемости изотопов тория из монацита от состава выщелачивающего раствора. Навеска 10 г. Объем раствора: 400 мл. Индикатор  $UX_1$  (Лазарев, 1959)

Состав выщелачиваемого раствора	ThO <sub>2</sub> , %	UX <sub>1</sub> , %	Выщелачиваемость, %		B <sub>0</sub>	
			RdTh	Th	RdTh	Th
0.10 н. HCl . . . . .	0.50	5.5	0.123	0.096	2.24	1.75
0.10 н. HNO <sub>3</sub> . . . . .	0.42	5.6	0.122	0.105	2.18	1.88
4 м. NaCl . . . . .	0.50	3.3	0.087	0.063	2.60	1.91
1 м. BaCl <sub>2</sub> . . . . .	0.39	6.3	0.163	0.095	2.59	1.51
1.4 м. BaCl <sub>2</sub> . . . . .	0.46	6.8	0.172	0.129	2.52	1.90
0.5 м. FeCl <sub>3</sub> . . . . .	0.61	89.8	2.13	1.53	2.38	1.70
1 м. FeCl <sub>3</sub> . . . . .	0.54	90.5	2.11	1.61	2.34	1.78
0.05 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.43	31.0	0.80	0.42	2.58	1.36
0.064 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.48	35.6	0.87	0.64	2.44	1.80
0.10 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.54	49.5	1.36	0.96	2.74	1.94
			Среднее		2.5 ± 0.3	1.8 ± 0.3

Примечание. Растворы солей были подкислены соляной кислотой до  $H = 0.05$  м.

RdTh могут занять в решетке минерала освобожденные места тория. Результаты по выщелачиванию изотопов тория можно объяснить лишь исходя из предположения, что часть атомов радиотория, не попавшая в узлы кристаллической решетки на место распавшегося тория, находится в нарушениях и капиллярах решетки в растворенном и адсорбированном состоянии. Этот факт указывает на отсутствие заметного изотопного обмена. Действительно, если бы имел место изотопный обмен, то RdTh, попадая в капилляры, заменял бы Th в кристаллической решетке и попадал в раствор лишь за счет процесса растворения. В этом случае при выщелачивании торий и радиоторий переходили бы в раствор по крайней мере в равной степени. Однако данные по выщелачиванию тория и радиотория показывают, что радиоторий всегда выщелачивается больше тория (фиг. 26 и табл. 31). Аналогичные результаты получены и для уранинита.

Подобное явление наблюдается также и при изучении сравнительной выщелачиваемости UI и UII.

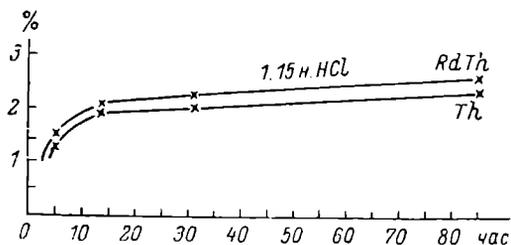
Как показали работы Чердынцева (1956а), в некоторых минералах происходит смещение изотопного состава урана. При выщелачивании из смолки и уранинитов наблюдается

Таблица 31

Сравнительная выщелачиваемость тория  
и радиотория  
(И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Елизарова, Петряев,  
Лазарев, 1958з)

Минерал	Среда HNO <sub>3</sub>	Выщелочен- ный Th, %	Выщелочен- ный RdTh, %
Монацит	0.1 н.	0.13	0.25
	5.0 н.	3.45	4.80
Уранинит	0.01 н.	0.57	3.90
	0.1 н.	3.80	7.90

смещение изотопного состава урана лишь в случае выщелачивания 0.1 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в течение непродолжительного времени.



Фиг. 26. Сравнительное выщелачивание Th и RdTh из монацита соляной кислотой в зависимости от времени.

В табл. 32 приведены значения величины предельной выщелачиваемости некоторых радиоактивных изотопов для исследованных образцов монацита и виикита (Старик и др., 1960л).

Из этой таблицы следует, что в капиллярах и нарушениях монацита содержание урана превышает (в 1.6 раза) содержание тория.

По-видимому, концентрация урана в решетке монацита около поверхности, образуемой капиллярами и нарушениями минерала, превышает концентрацию тория и редких земель. Это приводит к тому, что процессы, определяющие попадание радиоактивных изотопов в капилляры минерала, играют значительно большую роль для урана и его продуктов распада, чем для тория и его продуктов распада. Очевидно, этим объясняется, что в капиллярах монацита содержание радия превы-

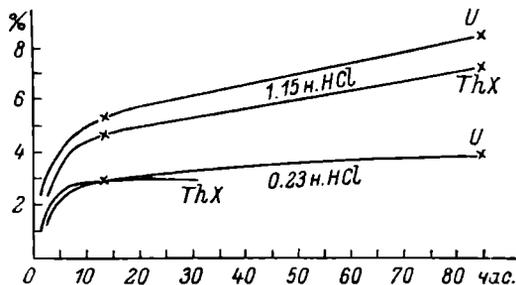
Т а б л и ц а 32

Значения величины предельной выщелачиваемости некоторых изотопов в монаците и вивките

Минерал	ThX	Ra	U	RdTh	Th	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Монацит . . .	2.8 ± 0.2	7 ± 0.5	2.8 ± 0.2	2.5 ± 0.3	1.8 ± 0.3	0.4 ± 0.1
Вивкит . . .	6.5 ± 0.5	5 ± 0.5	—	—	—	1.0 ± 0.2

шает содержание тория X в 2.5 раза, несмотря на то, что энергия отдачи тория X больше энергии отдачи радия.

Видимо, с этим связана повышенная выщелачиваемость урана по сравнению с торием (фиг. 24, 25). Кроме того, это



Фиг. 27. Сравнительное выщелачивание U и ThX из монацита соляной кислотой различной концентрации в зависимости от времени.

подтверждается большей выщелачиваемостью урана по сравнению с торием X, несмотря на то, что ThX попадает в капилляры минерала как за счет радиоактивной отдачи, так и разрушения минерала (фиг. 27).

Рассмотрим теперь результаты сравнительного выщелачивания изотопов свинца. Изотопы свинца 206, 207, 208 являются конечными стабильными продуктами распада трех радиоактивных рядов. Кроме этих изотопов, было исследовано выщелачивание свинца 210 и 204. Выщелачивание свинца 204 служило индикатором выщелачивания обыкновенного свинца. Особенностью выщелачивания изотопов последнего является то, что эти изотопы стабильны.

Изотопный состав свинца, выделенного из растворов после выщелачивания монацита (табл. 32 и 33), сильно смещен по сравнению с изотопным составом в самом минерале. Это сме-

Т а б л и ц а 33

**Выщелачиваемость изотопов свинца из монацита и уранинита  
(И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Петряев, Лазарев, Елизарова, 1960л)**

Минерал, условия выщелачивания	Изотопный состав свинца, %			
	204	206	207	208
Монацит . . . . .	0.04	18.75 (18.16)	2.65 (2.06)	78.65 (77.29)
Выщелачиваемость (в 5.0 н. HNO <sub>3</sub> ) . . .	0.33	36.88 (32.10)	8.17 (3.32)	54.62 (43.42)
Выщелачиваемость (в %)	44	9.7	8.3	3.05
Уранинит . . . . .	0.01	89.18	9.94	0.86
Выщелачиваемость (в 0.1 н. HNO <sub>3</sub> ) . . .	0.01	87.43	10.11	2.41
Выщелачиваемость (в %)	—	7.4	7.3	19.9
Выщелачиваемость (в 0.01 н. HNO <sub>3</sub> ) . . .	0.01	87.78	10.00	2.21
Выщелачиваемость (в %)	—	4.9	5.0	12.8

Пр и м е ч а н и е. Цифры в скобках обозначают изотопный состав радиогенного свинца.

Щеиение также выражено в процентах выщелачиваемости каждого изотопа. Прежде всего следует отметить, что обыкновенный свинец выщелачивается значительно больше радиогенного свинца. Это, вероятно, говорит о неустойчивом, менее стабильном его состоянии в минерале. При сравнении выщелачиваемости различных радиогенных свинцов бросается в глаза преимущественная выщелачиваемость из монацита свинца 206 и 207 по сравнению со свинцом 208. Обратная картина наблюдается при выщелачивании свинца из уранинита. Смещение изотопного состава направлено в сторону обогащения свинцом 208 в растворе.

Аналогичные результаты были получены Тилтоном и Николайсеном (Tilton, Nicolaysen, 1957) при выщелачивании изотопов свинца, урана и тория из монацитов. Данные приведены в табл. 34.

Для двух первых монацитов — Хаутенбек и Браун Дерби — совершенно отчетливо выделяется большая выщелачиваемость изотопов свинца 206 и 207 по сравнению с изотопом свинца 208, а также большая выщелачиваемость урана по сравнению с торием. Относительно монацита Гуд Хаус следует сказать, что различие в выщелачиваемости изотопов свинца, а также урана и тория незначительно, однако и в этом случае изотопы свинца 206 и 207 выщелачиваются больше изотопа 208.

Таблица 34

Выщелачиваемость урана, тория и изотопов свинца из монацита  
(Tilton, Nicolaysen, 1957)

Монацит	U	Th	Радиогенный свинец				
			$\Sigma \text{Pb}$	$\text{Pb}^{206}$	$\text{Pb}^{207}$	$\text{Pb}^{208}$	
Хаутенбек	общее содержание, $10^{-6}$ г/г . . . . .	4481	111000	5803	927	64.5	4740
	кислотная вытяжка . . . . .	329	1980	278	214	16.1	47.5
	процент растворения . . . . .	7.3	1.8	4.8	23.8	25.0	1.0
Браун Дербн	общее содержание, $10^{-6}$ г/г . . . . .	1415	49300	2635	337	26.4	22.50
	кислотная вытяжка . . . . .	73	1400	45	10.1	1.47	23.4
	процент растворения . . . . .	5.2	2.8	1.7	3.0	1.7	1.0
Гуд Хаус	общее содержание, $10^{-6}$ г/г . . . . .	2146	83300	3770	28.5	19.3	34.30
	кислотная вытяжка . . . . .	44	1390	52	4.8	0.3	44.6
	процент растворения . . . . .	2.0	1.7	1.4	1.7	1.6	1.3

Таблица 35

Выщелачиваемость изотопов свинца из монацита  
(Tilton, Nicolaysen, 1957)

Монацит	Отношение изотопов свинца, $\text{Pb}^{206} = 1$			Радиогенный свинец		
	$\frac{206}{204}$	$\frac{207}{204}$	$\frac{208}{204}$	$\frac{208}{206}$	$\frac{207}{206}$	
Хаутенбек	в образце . . . . .	924	78.3	4610	5.04	0.0692
	в кислотной вытяжке . . . . .	7000	25.26	1530	0.22	0.0732
Браун Дербн	в образце . . . . .	1010	92.9	6660	6.67	0.0779
	в кислотной вытяжке . . . . .	82.3	18.4	185	2.27	0.047
Гуд Хаус	в образце . . . . .	530	50.5	6100	11.8	0.0676
	в кислотной вытяжке . . . . .	189	26.7	1640	9.3	0.0651
Стин Кампс-кромаль	в образце . . . . .	77.3	20.6	952	15.1	—
	в кислотной вытяжке . . . . .	44.5	16.7	410	13.5	—

Таблица 36

## Сравнительная выщелачиваемость изотопов свинца (Жилов, Зыков, Ступникова, 1957б)

Условия опыта	Количество свинца		Изотопный состав свинца (в ат. %)				Отношение радиогенных изотопов			
	10 <sup>-6</sup> г	%	Pb <sup>204</sup>	Pb <sup>206</sup>	Pb <sup>207</sup>	Pb <sup>208</sup>	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{208}}$	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{208}}$	
О р т и т из К о й т а - Т у н д р ы										
Содержание в минерале . . . . .	1700	{	100.0	0.05	35.65	4.55	59.75	} 0.1091	0.066	0.602
			96.72	—	34.92	3.81	57.99			
Первое выщелачивание 10 мин. . . . .	175	{	10.28	0.31	53.03	9.87	36.29	} 0.1090	0.204	1.874
			8.17	—	48.51	5.29	25.84			
Сумма трех выщелачиваний — общее время 40 мин. . . . .	320	{	18.80	0.20	54.75	8.58	36.47	} 0.1086	0.191	1.76
			16.31	—	51.83	5.63	29.43			
Выщелачивание в течение 2 час. . . . .	199	{	11.70	0.04	52.44	6.16	41.36	} 0.1074	0.139	1.298
			11.39	—	51.86	5.57	39.95			
О р т и т из А л а к у р т и										
Содержание в минерале . . . . .	1110	{	100	0.056	15.83	2.43	81.68	} 0.1069	0.020	0.186
			95.97	—	14.81	1.58	79.58			
Выщелачивание в течение 3 час. . . . .	111	{	10.0	0.278	22.29	6.14	71.29	} 0.1121	0.032	0.283
			8.0	—	17.21	1.93	60.85			
Ц и р т о л и т из К о й т а - Т у н д р ы										
Содержание в минерале . . . . .	3500	{	100.0	0.06	64.04	7.98	27.92	} 0.1123	0.275	2.447
			96.06	—	63.16	7.09	25.81			
Выщелачивание в течение 2 час. . . . .	378	{	10.8	0.07	68.70	8.64	22.59	} 0.1124	0.378	3.362
			10.3	—	67.68	7.61	20.13			

Среда и условия опыта: навеска в 1 г помещается в колбу, добавляется 5 мл насыщенного раствора ацетата аммония, 1 мл ледяной уксусной кислоты, 94 мл бидистиллированной воды. Выщелачивание проводят при температуре 100°.

Примечание. Вторая строчка цифр получена после введения поправки на изотопный состав обыкновенного свинца.

Интересным является различие в выщелачиваемости изотопов свинца 206 и 207. В табл. 36 приведено изменение отношения изотопов свинца  $Pb^{207}/Pb^{206}$  при выщелачивании. Различие в выщелачивании изотопов свинца 206 и 207 в данном случае нельзя объяснить различием в положении материнских элементов; видимо, одной из причин является различное поведение промежуточных продуктов распада в урановом и актиноурановом рядах.

Данные по выщелачиванию изотопов свинца из ортита и цирколита, приведенные в табл. 36, показали, что выщелачиваемость изотопов свинца 206 и 207 из ортита происходит с сохранением их отношения. Сравнение же изотопов свинца 206 и 207, с одной стороны, и свинца 208 — с другой, убедительно говорит о значительно более легкой миграции в этом случае изотопов свинца 206 и 207. Аналогичные явления наблюдаются для цирколита из Койта-Тундры и ортита из Алакурти.

Для монацита (табл. 33, 35) характерна большая выщелачиваемость свинцов 206, 207, чем свинца 208.

В связи с этим необходимо проследить за поведением урана и тория в соответствующих ториевых и урановых минералах. Рассмотрим выщелачивание урана и тория из уранинита как чисто уранового минерала, где уран является основной компонентой кристаллической решетки, а торий — примесным элементом.

Таблица 37  
Выщелачиваемость урана и тория из уранинита

Минерал	Среда	Выщелоченный U, %	Выщелоченный Th, %	
Уранинит	I . .	0.1 н. $HNO_3$	2.7	4.5
	II . .	0.1 н. $HNO_3$	1.6	2.7
	I . .	0.1 н. $Na_2CO_3$	0.25	0.03

Данные по выщелачиванию урана и тория из уранинита приведены в табл. 37. При выщелачивании 0.1 н.  $HNO_3$  выщелачиваемость тория значительно превосходит выщелачиваемость урана. В растворе 0.1 н.  $Na_2CO_3$  происходит преимущественное выщелачивание урана.

В первом случае переход U и Th в раствор связан с частичным растворением минерала. Следует, по-видимому, считать, что торий в данном минерале распределен не однородно по

нарушениям и трещинам минерала, чем, возможно, и объясняется больший процент выщелачиваемости его по сравнению с ураном. Очевидно, что такое распределение тория должно оказывать большое влияние на миграцию дочерних элементов, включая свинец.

Данные, рассмотренные ранее по выщелачиванию урана и тория из монацита (табл. 27—29, фиг. 24, 25), в свою очередь, показывают, что в этом минерале уран более подвижен, чем торий, что также находит выражение в большей выщелачиваемости изотопов свинца 207 и 206 по сравнению с изотопом свинца 208 (табл. 33).

Следует отметить, что монацит не является чисто ториевым минералом. Торий в монацит входит в ограниченном количестве (порядка 0.2 атома на 1.0 атом редких земель), однако торий, очевидно, имеет большее сродство с решеткой фосфатов редких земель, чем уран. Многочисленные данные по анализам монацитов показывают, что урана в монацитах всегда меньше, чем тория.

На основании приведенных данных можно считать, что для минералов, где основная компонента торий, легче выщелачивается уран и его продукты распада, там же, где основная компонента уран, легче выщелачивается торий и его продукты распада.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные приводят к следующим представлениям:

1. Для минералов характерно наличие двух форм нахождения радиоактивных изотопов и стабильных продуктов распада в кристаллической решетке:

- а) подвижная, выщелачиваемая форма;
- б) невыщелачиваемая форма.

2. Выщелачиваемость радиоэлементов определяется следующими процессами:

- а) разрушением кристаллической решетки;
- б) процессом отдачи радиоактивных изотопов при образовании их из материнских веществ;
- в) диффузией радиоактивных изотопов по нарушениям кристаллической решетки.

3. Радиоактивные изотопы в подвижной, выщелачиваемой форме находятся в иных соотношениях, чем во всей массе минерала, что связано:

- а) с различным положением материнских элементов  $U^{238}$ ,  $U^{235}$  и  $Th^{232}$  в нарушениях кристаллической решетки минерала;
- б) с различными радиоактивными свойствами, что обуславливает различие энергии ядер отдачи;

в) с различием химических свойств радиоактивных изотопов и различной предысторией их образования.

Естественно, что выделить роль каждого из этих факторов в отдельности невозможно. Все они одновременно оказывают влияние на миграционную способность радиоактивных изотопов и тем самым значительно усложняют возможность введения поправок при определении абсолютного возраста свинцовым методом.

### Метод возгонки

Метод возгонки основан на различной способности изотопов выделяться из минералов в зависимости от: 1) положения изотопов в кристалле, 2) химических соединений этих изотопов. Результаты, полученные методом возгонки, позволяют различать поведение изотопов разного происхождения, но при этом не всегда удается расчленить роль указанных выше факторов, влияющих на поведение изотопов.

По своему происхождению свинец природных образований может находиться в различных состояниях. Причем эти состояния свинца, как отмечают Старик и другие (1957в), определяются рядом факторов.

1. Физико-химическими особенностями первичного материала, из которого выделялась спаллическая оболочка; эти особенности определяют форму нахождения первоначального свинца.

2. Радиоактивным распадом урана и тория, в результате которого возникает радиогенный свинец.

3. Термальной историей Земли, в результате которой первоначальный и радиогенный свинец смешивались между собой в самых различных соотношениях.

Эти процессы обуславливают форму нахождения обыкновенного свинца.

По-видимому, в настоящее время на Земле совершенно не осталось в неизменном виде того материала, который пошел на формирование литосферы; кроме того, наличие радиоактивных элементов в таких природных образованиях, если бы они где-нибудь и сохранились, давно уже привело бы к изменению изотопного состава свинца по сравнению с его первоначальным составом. Резкое отличие в условиях попадания в минерал обыкновенного и радиогенного свинца позволяет различить методом возгонки их формы нахождения, что весьма важно для интерпретации результатов определений возраста свинцовым методом.

Радиогенный свинец, по всей вероятности, может существовать либо в атомарном состоянии, либо в виде окислов. Работами Старика с сотрудниками (1957в, 1960а), Тугаринова и др.

(19586) было экспериментально доказано, что часть радиогенного свинца в урановой смолке находится в виде металлического свинца. Отсюда, конечно, не следует, что все изотопы радиогенного свинца будут находиться в одинаковой форме, так как большую роль в этом случае играет форма нахождения материнских элементов.

При рассмотрении форм нахождения обыкновенного свинца необходимо разграничить формы нахождения свинца первичного и примесного происхождения. В то время как первичный свинец в породах и минералах может находиться в рассеянном состоянии и в виде изоморфных примесей (Rankama, Sahama, 1950), примесный свинец является лишь загрязнением минералов, зачастую образуя свою собственную решетку.

Первичный свинец может находиться как в виде атомарного свинца, так и в виде различных соединений, замещая в решетке минерала ионы  $K^+$ ,  $Ca^{++}$  и некоторые другие, имеющие ионный радиус, близкий к  $Pb^{2+}$ .

Имеются экспериментальные данные по способности свинца сокристаллизовываться с различными соединениями. Гольдшмидт и Томассен (Goldschmidt, Thomassen, 1923) изучали структуру окисей  $CeO_2$ ,  $UO_2$  и  $ThO_2$  и нашли, что они могут изоморфно замещать друг друга. Рентгенографическое изучение ториянита, бреггерита и клеветита показало, что они обладают той же структурой, что и исследованные окиси металлов. Хевеси (Hevesy, 1932) указал на способность свинца замещать кальций, а Гольдшмидт и Петерс (Goldschmidt, Peters, 1931) — на способность свинца входить в калийные минералы силикатных пород.

Этот вопрос можно изучить экспериментальным путем — кристаллизацией минералов в присутствии значительных количеств свинца. Такие опыты произвел Гиллебранд (Hillebrandt, 1893), синтезируя ториянит в присутствии 25% свинца. Количество свинца, сокристаллизовавшегося с искусственно полученным ториянитом, оказалось меньше 0.6%, что указывает на плохую способность свинца входить в решетку ториянита.

Процессы выщелачивания и эмансирования, возгонки и перекристаллизации, диффузии и изотопного обмена могут привести к перемешиванию различных форм свинца, а следовательно, к смещению изотопного состава свинца в геологических образованиях.

Разделение изотопов путем дробной кристаллизации и диффузии установлено вплоть до масс 80—90 (Aldrich et al., 1953c). Для свинца такого разделения установлено не было. Так, например, Ричардс и Холл (Richards, Hall, 1917) выполнили 904 кристаллизации нитрата свинца, приготовленного из

карнитита. Они не обнаружили разницы в атомном весе свинца из кристалла и из остаточного расплава в конце процесса.

К заключению о неделимости изотопов свинца в процессе кристаллизации природных образований также пришел Мак Круди (McGrady, 1952) на основании данных изотопного состава свинцовых руд и отношения Th/U в изверженных породах.

Изотопный состав свинца может изменяться при разрушении старых и образовании новых минералов. Наиболее наглядно это проявляется в аномальных свинцах (см. стр. 230).

При геологических процессах можно ожидать разделения лишь в результате различных скоростей диффузии (Fugge, 1948; Groth, 1950), но эффект этот очень мал, а для таких тяжелых масс, как свинец, трудно ожидать разделения изотопов в природных условиях.

Свинец, который содержит растворы или газы, воздействующие на минералы, может обмениваться с изотопами свинца, находящимися в этих образованиях. Но в первую очередь он будет обмениваться с теми изотопами, которые путем отдачи или диффузии попали в нарушения минерала, т. е. в зоны, наиболее подверженные действию внешних агентов.

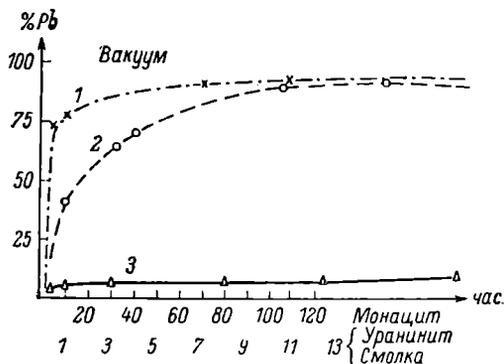
Из сказанного можно сделать следующий вывод: изотопы свинца, находясь в одной и той же химической форме, не подвергаются фракционированию под действием указанных выше причин. Смещение изотопного состава свинца может происходить лишь при смешивании различных его форм с различным изотопным составом.

Таким образом, изучение форм нахождения свинца является ключом к пониманию смещения изотопного состава свинца в природных образованиях и в некоторой степени может указывать на форму нахождения материнских веществ.

В лабораторных условиях очень трудно создать минералы, подобные природным. Остаются косвенные методы изучения форм нахождения свинца, а именно: изучение сравнительной миграционной способности различных форм свинца, а также материнских и промежуточных членов радиоактивных семейств. Последние были подробно рассмотрены в разделах «Метод аманирования» и «Метод выщелачивания».

Старик, Собонович (1957) и Старик и другие (1957в, 1959е, 1960д) изучали формы нахождения свинца с помощью методов возгонки. При соответствующих условиях сублимации в принципе возможно изучение форм нахождения урана, тория и продуктов их распада в природных образованиях. Были получены предварительные результаты по установлению форм нахождения урана (Старик и др., 1958и). Оказалось, что первые фрак-

ции, возогнанные в вакууме из уранинита, обогащаются  $U^{234}$  по отношению к  $U^{238}$  в 3.6 раза. Эти результаты являются показательными в отношении различия форм нахождения  $U^{234}$  и  $U^{238}$ . Как указывалось ранее, это объясняется тем, что часть  $U^{234}$  за счет явления радиоактивной отдачи вылетает из кристаллической решетки и попадает в зоны нарушений минерала. Поверхностные зоны минерала содержат поэтому изотопы урана в ином отношении, чем в самом минерале.



Фиг. 28. Возгонка свинца из различных минералов в зависимости от продолжительности опыта в вакууме.

1 — смолка 900°; 2 — уранинит 1100°; 3 — монацит 1200°.

Метод возгонки позволяет подойти к решению ряда вопросов, имеющих большое значение для интерпретации результатов определения возраста свинцовым методом, а именно:

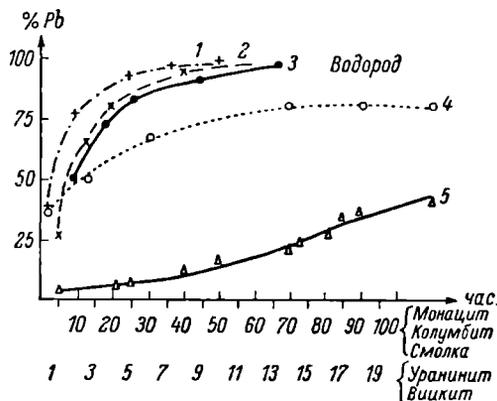
- 1) в каком состоянии находится свинец в природных образованиях;
- 2) при каких условиях может происходить в природных образованиях разделение изотопов свинца;
- 3) учет примесного и первичного свинца в минералах и породах.

Как указывалось ранее, с помощью методов выщелачивания также изучались формы нахождения свинца. Применение метода возгонки для решения этих вопросов значительно расширило возможности исследования, так как появился новый экспериментальный метод для установления одних и тех же закономерностей.

Методы возгонки практически не требуют применения реактивов, что является весьма существенным при изучении изо-

точного состава микроколичеств свинца, входящего в минерал в той или иной форме, так как исключается загрязнение выделенных фракций свинцом из реактивов, посуды и т. д.

При изучении кинетики возгонки свинца из различных минералов и пород в токе водорода и в вакууме оказалось, что скорость возгонки свинца из разных минералов резко различна при одних и тех же условиях опыта (табл. 38). (Соботович, 1958; Старик и др., 1960з). Это говорит о том, что



Фиг. 29. Скорость возгонки свинца из различных минералов в водородной среде.

1 — смолка; 2 — вишнит; 3 — уранинит; 4 — колумбит; 5 — монацит.

исследованные минералы в большой мере различаются между собой по своим кристаллохимическим свойствам.

Из рассмотрения графиков выделения свинца со временем (фиг. 28, 29) видно, что из одних минералов (смолка, уранинит) свинец возгоняется легко, а из колумбита и монацита выделение свинца существенно затруднено. Из аморфной урановой смолки свинец в значительной степени выделяется уже в первые минуты возгонки при  $1000^{\circ}$ . В исследованном монаците примесного свинца было очень мало, и этим объясняется сравнительно быстрый подъем кривой за первые десять часов, который затем сменяется участком кривой, практически параллельной оси абсцисс. Кинетика возгонки свинца из других минералов, приведенная на графиках и в таблице, представляет собой нечто среднее между этими крайними случаями. Аналогичная картина наблюдается и для гранитов. Процент выделенного свинца из гранитов также приводится в табл. 38.

Таблица 38

Выделение свинца из минералов и пород в вакууме и в токе водорода  
(Старик, Соботович, Г. Ловцюс, Леснтьев, 1960з)

Минерал, местонахождение	Среда	Температура, °С	Время обработки, час.	Выделение Pb, %	Содержание Pb, %
Урановая смолка, { Яхимово.	Вакуум.	1000	10	100 *	2.5
		1000	100	98 *	—
Уранинит.	Вакуум. Водород.	1100	20	100 *	20.1
		1100	10	93 *	—
Торит.	Водород.	1200	10	100 *	4.7
Цирколит.	Водород.	1100	7	100	0.059
Вивит, черная раз- ность, северная Карелия.	Водород.	1100	19	87.6	2.4
Колумбит, Елисейе- ва, Украинна.	Водород. {	1100	8	36.5	0.062
		1200	107	78.0	—
Монацит.	Водород. Вакуум. Вакуум.	1100	115	45,5 *	0.3
		1400	35	42.2	—
		1200	200	12.2	—
Гранит. Терской Ала-Тау № 253.	Водород. Вакуум.	1100	20	61	0.0050
		1060	24	70	—
Гранит, Терской Ала-Тау № 173.	Водород.	1100	16	67	0.0037

Основными критериями, позволяющими в какой-то степени идентифицировать форму нахождения свинца в минералах, являются температура возгонки и изотопный состав выделенной фракции свинца.

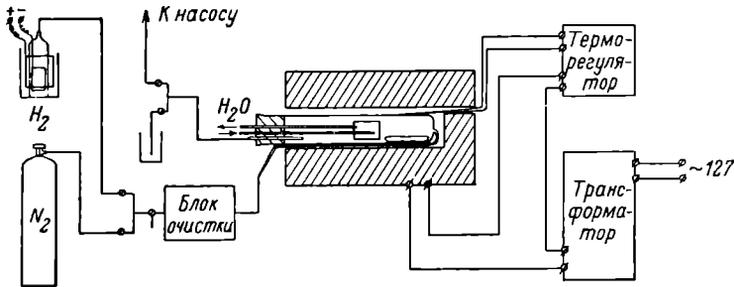
Принципиальная схема установки для изучения форм нахождения свинца методом возгонки представлена на фиг. 30. В § 4 этой главы описана аппаратура для проведения возгонки.

На фиг. 31 изображена схема кварцевого прибора, применяемого для разделения форм нахождения свинца, а также для изучения кинетики возгонки различных металлов или их солей.

Приемниками сублимата являются четыре холодильника, которые по очереди устанавливаются против реакционной трубки поворотом всей системы на кварцевом шлифе. С по-

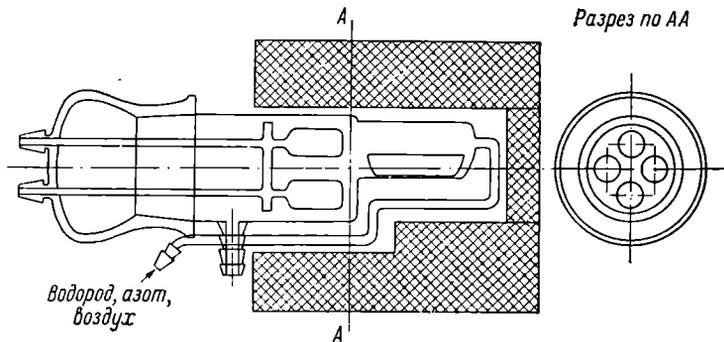
\* Отмеченные звездочкой значения получены неоднократно при вариации температуры и времени обработки.

мощью этого прибора достигается возможность отбора фракций через небольшие интервалы времени (около 1 мин.), причем охлаждение прибора производится лишь после отбора четырех фракций.



Фиг. 30. Блок-схема установки для возгонки свинца.

Разделение при возгонке различных форм свинца определяется их особенностями, которые облегчают или затрудняют выделение в газовую фазу. Существенным является местонахождение в кристалле изотопов свинца. Разные изотопы свинца

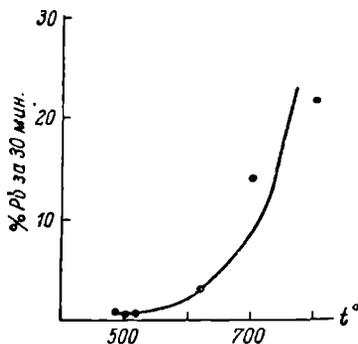


Фиг. 31. Прибор для изучения форм нахождения свинца.

в зависимости от времени попадания в кристалл могут находиться там в различном состоянии. Так, например, обыкновенный свинец при образовании минерала мог изоморфно войти в его кристаллическую решетку, а впоследствии образовавшиеся благодаря радиоактивному распаду изотопы свинца могут находиться в нарушениях кристалла. Наряду с положением изотопов свинца в кристалле существенную

роль играют различия в характере химических соединений изотопов свинца.

Была изучена кинетика возгонки ряда искусственных соединений свинца при различных температурах в различных средах: окислительной (воздух), восстановительной (водород) и нейтральной (азот, вакуум  $2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.). Изучение скоростей сублимации в различных средах и при различных температурах проводилось на таких соединениях свинца, которые довольно часто встречаются в природных радиоактивных минералах: PbO, PbS, PbSO<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub>, Pb (мет.)



Фиг. 32. Скорость выделения PbO в вакууме в зависимости от температуры.

В окислительной среде при определенной температуре большинство химических соединений свинца переходит в окисную форму, а в восстановительной — в металлический свинец.

В нейтральной среде в случае, если температура недостаточна для разложения той или иной соли, возгоняться будут соединения свинца.

Для уточнения эксперимента искусственные соединения свинца метились радиоактивным индикатором.

При возгонке некоторых соединений свинца в вакууме, на воздухе и в азоте было замечено, что часть PbO (до 20%) реагирует с кварцевыми стенками лодочки при температурах выше 700°. По мере насыщения поверхности кварца свинцом процент отгоняемого свинца повышается. Гедваль и Элд (цит. по Lindner, 1956) показали, что за 1 час при 650° с SiO<sub>2</sub> реагирует до 25% микрограммовых количеств PbO (авторы смачивали порошок SiO<sub>2</sub> раствором меченого ThB свинца). Применяя танталовую лодочку, можно получить 100-процентный выход свинца.

Вместе с тем кварцевые лодочки наиболее устойчивы к действию температур в различных средах, и так как характер кривой возгонки при этом существенно не изменяется, то их применение является целесообразным.

В табл. 39 представлены данные, характеризующие устойчивость тех или иных соединений свинца по отношению к различным воздействующим факторам.

В вакууме точки сублимации всех исследованных соединений лежат в пределах 500—600°. Кривая, характеризующая

Таблица 39

Возгонка искусственных соединений свинца (Старик, Собонович,  
Г. Ловцюс, Леонтьев, 1960з)

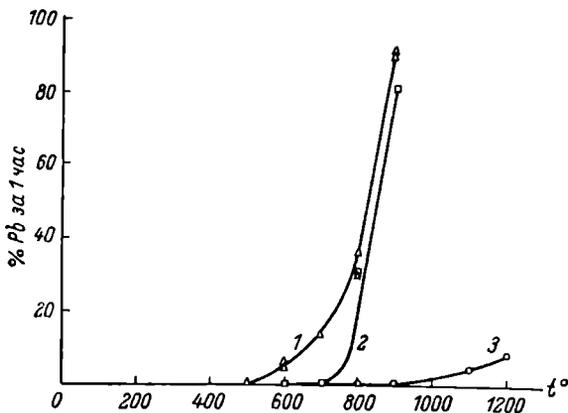
Соединение	Температура °С	Количество возгонившегося свинца (в % за 1 час)			
		воздух	азот	вакуум	водород
Pb	500	Окисляется.	—	Точка сублимации лежит при 535°.	Заметно летит при 600°.
	600		0.1		
	700		1.0		
	800		30		
	900		80		
	1000		—		
1100	—				
PbO*	500		—	20	Восстанавливается до Pb (мет.)
	600	0.1	0.1	50	
	700	0.1	0.1	90	
	800	0.1	0.1	100	
	900	0.1	1.0	100	
	1000	0.1	2.0	100	
	1100	0.5	4.0	—	
1200	2.0	—	—		
PbS	500	Окисляется.	0.1	Заметно летит при 500°.	Восстанавливается.
	600		5—6		
	700		13—14		
	800		30—35		
	900		90		
PbSO <sub>4</sub>	600	0.1	0.1	Не исследовано.	Не исследовано.
	700	0.1	0.1		
	800	0.1	0.1		
	900	0.1	1.0		
	1000	0.1	6.0		
	1100	0.5—0.7	4.0		
PbCl <sub>2</sub>	300	1.0	1.0	Не исследовано.	Не исследовано.
	400	4.0	6.0		
	500	76.0	87.0		

\* В вакууме возгонка производилась с танталовой лодочки в течение 5 мин. при каждой температуре.

скорость возгонки  $PbO$  в вакууме, представлена на фиг. 32. Как видно из табл. 39, в вакууме трудно подобрать температуру, при которой преимущественно возгонялось бы одно какое-либо соединение свинца.

Наиболее подходящей для разделения и выделения химических соединений свинца путем сублимации является среда инертного газа.

Рассмотрение данных табл. 39 и фиг. 33 показывает, что точки на кривой зависимости сублимации от температуры



Фиг. 33. Скорость возгонки соединения свинца в атмосфере азота в зависимости от температуры.

1 —  $PbO$ ; 2 —  $Pb$  (мет.); 3 —  $PbS$ .

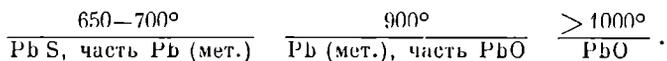
в среде азота находятся для  $Pb$  (мет.) около  $700^\circ$ , для  $PbS$  —  $550^\circ$ , для  $PbO$  —  $900^\circ$  со следующей скоростью сублимации:

для  $Pb$  (мет.) при  $700^\circ$  — 1% в час,

для  $PbS$  при  $700^\circ$  — 14% в час,

для  $PbO$  при  $900^\circ$  — 1% в час.

Таким образом, если имеется смесь  $Pb$  (мет.),  $PbS$  и  $PbO$ , то можно составить следующую схему разделения и выделения отдельных соединений:



Интересны результаты возгонки соединений свинца в токе воздуха (фиг. 34, 35). Окисел свинца при  $1130^\circ$  возгонялся в течение 9 часов (фиг. 35). Средняя скорость сублимации при

этой температуре оказалась равной 0.6% Pb за 1 час, т. е. окисел свинца довольно устойчив к высоким температурам.

Имея данные по возгонке искусственных солей свинца, можно попытаться разделить химические формы свинца, находящиеся в минералах. Радиохимическая характеристика исследованных минералов и изотопный состав свинца представлены в табл. 40.

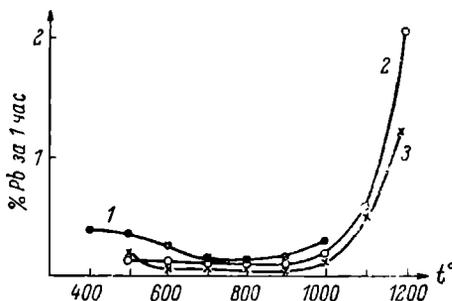
В табл. 41 помещены данные по возгонке свинца из урановой смолки Яхимово в токе азота и водорода. Предварительное минералогическое изучение этой смолки показало, что она содержит галенит. Можно было предполагать, что радиогенный свинец в этом минерале находится либо в виде PbO, либо в виде металла.

Из сравнения данных табл. 39 с данными табл. 41 и фиг. 33 видно, что при 700° в токе азота возгоняется только сульфид свинца. При 900° может возгоняться смесь — остатки PbS и Pb (мет.); при 1200°, по-видимому, могут возгоняться остатки Pb (мет.), а также часть PbS, перешедшего в PbO.

После отгонки свинца в токе азота, когда его выделение стало незначительным (0.1% в час., т. е. весь PbO, находящийся на поверхности кристаллов  $U_3O_8$ , отогнался), дальнейшая отгонка проводилась в токе водорода,

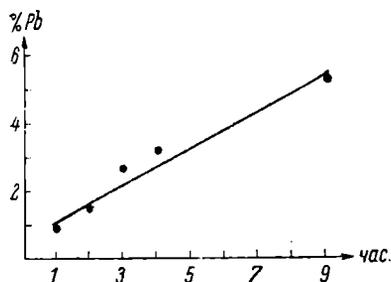
где в результате восстановления свинца скорость отгонки весьма значительна.

Фракции, отогнанные в токе водорода, по всей вероятности, представляют собой PbO радиогенного и частично примесного происхождения. Примесный свинец, по-видимому, находится



Фиг. 34. Скорость возгонки соединения свинца в зависимости от температуры на воздухе.

1 — Pb; 2 — PbO; 3 — PbSO<sub>4</sub>.



Фиг. 35. Скорость возгонки PbO на воздухе при 1130°.

Таблица 40

Радиохимическая характеристика минералов  
(Старик, Соботович, Г. Ловцюс, Леонтьев, 1960з)

Минерал	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %			
	U	Th	Pb	204	206	207	208
Смолка, Яхимово . . . . .	59.7	$5 \cdot 10^{-2}$	2.35	0.44	73.89	9.85	15.78
Монацит . . . . .	0.152	2.3	0.3	0.04	18.75	2.65	78.65
Уранинит . . . . .	60.5	2.4	20.1	0.01	88.05	10.40	1.54
Ферриторит . . . . .	2.46	33.4	4.7	1.31	24.21	19.60	54.88
Галенит из ферриторита . . . . .	—	—	—	1.40	24.50	21.56	52.53

Таблица 41

Выделение свинца из урановой смолки в зависимости от среды и температуры (Старик, Соботович, Г. Ловцюс, Леонтьев, 1960з)

Среда	Температура, °C	Время выделения	Количество выделенного свинца, мкгPb	Изотопный состав свинца, %			
				204	206	207	208
Азот	700	5 ч. 30 м.	320	0.80	54.16	13.59	30.95
	700	8 » 30 »	310	—	—	—	—
	900	6 » 30 »	500	0.51	68.16	11.79	19.54
	1200	4 часа	493	0.32	76.87	0.03	14.70
Водород	1200	1 час	1100	0.32	80.24	8.12	11.33
	1200	14 час.	178	0.40	75.24	9.58	14.66

в этой смолке в коллоидальной форме и располагается в основном на периферийных частях кристаллов  $U_3O_8$ .

Радиогенный же свинец в виде Pb (мет.), PbO или в виде ураната свинца в значительной части находится во внутренних частях кристалла.

По мере отгонки в первую очередь возгоняется примесный свинец. Из табл. 41 видно, что в токе азота выделилось 45% свинца, который является в основном примесным. Далее из этих данных вытекает, что фракция при  $900^\circ$  обладает более радиогенным составом свинца, чем предыдущая. Это положение, возможно, объясняется тем, что сульфид свинца в значительной степени обогатился радиогенным свинцом, а также возможным изотопным обменом сульфидного свинца с радиогенным свинцом.

Таблица 42

Разделение свинца мохимстальной смолки в вакууме. Навеска 0.45 г  
(Старик, Соботович, Г. Ловцюс, А. Ловцюс, Авдзеико, 1957в)

Возгоны	Температура, °C	Время обработки	Количество выделенного свинца, мг	Изотопный состав свинца, %			
				204	206	207	208
1	800	8 мин.	3.76	0.60	64.44	11.99	22.98
2		8 »	0.85	0.37	76.69	9.29	13.60
3		8 »	0.6	—	—	—	—
4		8 »	0.20	0.36	77.61	9.08	12.95
5		8 »	0.18	—	—	—	—
6		15 »	0.30	0.38	77.30	9.13	13.18
7		16 »	0.32	—	—	—	—
8		20 »	0.13	0.43	72.26	10.25	17.05
9		1 ч. 40 мин.	0.17	—	—	—	—
10		1 час	0.10	0.48	71.30	10.71	17.51
11		5 час.	0.34	—	—	—	—
12		3 часа	0.15	0.48	71.60	10.51	17.44
13		8 час.	0.15	—	—	—	—
14	800	6 »	0.07	0.40	76.82	9.26	13.47
15		17 ч. 25 мин.	0.26	—	—	—	—
16		37 » 30 »	0.12	0.40	79.10	8.66	11.84
17	32 » 40 »	0.04	—	—	—	—	
18	900	20 »	0.29	0.21	85.16	7.25	7.38
19	860	25 час.	0.11	—	—	—	—
20	940	1 ч. 30 мин.	0.10	—	—	—	—
21		2 часа	0.21	0.19	85.64	7.01	7.16
22		11 ч. 30 мин.	0.50	—	—	—	—
23		5 » 30 »	0.08	0.31	81.69	8.36	9.64
24		17 час.	0.06	—	—	—	—
25	1000	16 »	0.18	—	—	—	—
26	1040	22 часа	1.51	0.24	83.81	7.56	8.39
27	1200	10 час.	—	—	—	—	—
Итого . . . . .			10.8	0.42	73.9	9.8	15.8

В вакууме из иоакхимстальской смолки при температуре  $800^{\circ}$  вначале возгоняется свинец, обогащенный изотопами рудного свинца (табл. 42), затем доля радиогенного свинца повышается, проходит через максимум и снова уменьшается. По мере дальнейшего нагрева свинец вновь обогащается радиогенными изотопами. Максимум при более высоких температурах, по видимому, обусловлен изотопным обменом, происшедшим во время истории минерала и при его возгонке.

Если представить скорость возгонки каждого из изотопов свинца при  $800^{\circ}$  графически, то окажется, что скорость меняется по ряду:  $Pb^{204} \approx Pb^{208} > Pb^{207} > Pb^{206}$ . При экстраполяции до полного удаления  $Pb^{204}$  и  $Pb^{208}$  оказывается, что в минерале должен остаться свинец следующего изотопного состава:  $Pb^{206} = 95.2$ ,  $Pb^{207} = 4.8$ , что соответствует возрасту приблизительно в 230 млн лет.

При нагревании минералов и пород на воздухе и в атмосфере азота до температур более  $1100^{\circ}$  свинец также возгоняется, однако скорость его выделения по сравнению с выделением в вакууме и в водороде невелика. Так, например, при температуре  $1200^{\circ}$  на воздухе из иоакхимстальской смолки за 17 час. обработки выделяется приблизительно 2% свинца, причем изотопный состав этого свинца обогащен в некоторой степени изотопами рудного свинца (табл. 43). Это, очевидно, объясняется тем, что не весь сульфид свинца сразу переходит в форму окисла, а часть, успевшая выделиться в газовую фазу, не осаждается вновь на минерал, а уносится током воздуха на приемник.

Таблица 43

Изотопный состав свинца, выделенного из иоакхимстальской смолки при различных условиях (Старик, Соботович, Г. Ловцюс, А. Ловцюс, Авдэйко, 1957в)

Условия выделения			Выделенный Pb, %	Изотопный состав свинца, %			
среда	температура, $^{\circ}C$	время, час.		204	206	207	208
Воздух . . . . .	1260	17	7	0.46	70.5	11.0	18.0
Водород . . . . .	1100	2	100	0.45	73.9	9.9	15.7
Вакуум . . . . .	740	9	5	0.45	73.95	9.89	15.69
Химическое выделение . . . . .	—	—	100	0.44	73.89	9.85	15.78

При предварительной обработке смолки водяным паром и прокаливании на воздухе в вакууме при  $740^{\circ}$  возгоняется

свинец, обладающий валовым изотопным составом. По-видимому, водяной пар и кислород воздуха уже при таких сравнительно невысоких температурах переводят все химические формы, в которых может находиться свинец, в одну форму.

При возгонке свинца из иоахимсталльской смолки в токе водорода (табл. 44) по мере повышения температуры и времени обработки происходит постепенное обогащение свинца радиогенными изотопами. При 1000° намечается небольшой максимум, после которого возгоняется свинец постоянного изотопного состава.

Таблица 44

Фракционное разделение форм свинца урановой смолки в токе водорода (Старик, Соболевич, 1957)

Возгоны	Температура, °С	Время обработки	Количество выделенного Pb, мг	Изотопный состав свинца, %			
				204	206	207	208
1	660	2 ч. 30 м.	0.05	0.76	59.50	13.50	26.90
2	660	38 час.	0.24	0.80	53.57	13.97	26.64
3	720	50 »	0.69	0.64	61.00	13.07	25.28
4	760	74 часа	0.47	0.64	61.40	12.90	25.09
5	800	88 час.	2.33	0.54	66.20	11.80	21.45
6	840	7 »	0.11	—	—	—	—
7	900	32 часа	0.52	—	—	—	—
8	940	19 час.	0.38	0.38	77.63	8.93	13.11
9	1000	76 »	5.11	0.26	79.67	8.24	11.86
10	1100	16 ч. 30 м.	0.19	0.39	77.76	8.73	13.10
11	1200	7 » 30 »	0.05	0.4	77.7	8.8	13.1

В токе водорода все химические соединения переходят в металл и скорость возгонки, по-видимому, определяется в основном различием в положении атомов свинца относительно кристаллической решетки (табл. 43). Максимально радиогенный состав свинца в предпоследних фракциях, так же как и в случае возгонки в вакууме, можно объяснить изотопным обменом, происшедшим во время существования минерала и во время температурной обработки.

Аналогичное изучение форм свинца проводилось и на ферриторите. Радиохимические данные и изотопный состав свинца представлены в табл. 40.

Свинец в ферриторите различается по своему происхождению. Ферриторит был ассоциирован с галенитом (изотопный состав см. в табл. 40), поэтому, несмотря на тщательную отборку минерала, можно было ожидать присутствие в нем сульфидного свинца.

Результаты возгонки свинца из ферриторита представлены в табл. 45. Как видно из таблицы, при 700° было выделено незначительное количество свинца. При 900° выход свинца увеличился, а при 1200° начала выделяться основная масса свинца.

Таблица 45

Фракционное разделение форм свинца ферриторита (Старик, Собонович, Г. Ловцюс, Леонтьев, 1960з)

Среда	Температура, °С	Время выделения Pb	Количество выделенного Pb, 10 <sup>-6</sup> г/г	Изотопный состав свинца, %			
				204	206	207	208
Азот	700	10 час.	17	1.3	24.18	20.32	54.12
	900	7 ч. 30 м.	1000	1.3	24.6	19.4	54.7
	1200	4 час.	5750	—	—	—	—
	1200	6 ч. 20 м.	5900	1.2	24.1	19.2	55.4
	1200	2 часа	250	1.2	24.14	18.96	55.70
Водород	1200	6 ч. 30 м.	1290	1.2	24.13	18.87	55.81
	1200	7 час.	73	—	—	—	—

Всего в токе азота было выделено около 70% свинца. При 700°, по-видимому, выделился сульфид свинца, при 900° совместно с сульфидом свинца выделилась часть Pb (мет.).

Очевидно, свинец, выделяющийся при 1200°, не примесного, а первичного происхождения и находится в минерале в какой-то другой химической форме.

Изотопный состав свинца, определенный в разных фракциях, не мог дать решения этого вопроса.

В зависимости от кристаллохимических особенностей минерала свинец при одних и те же экспериментальных условиях может возгоняться из него с различной скоростью. Так, из минералов группы ниобо-танталотитанатов и монацита свинец выделяется с трудом как в токе водорода, так и в вакууме (табл. 38).

Изменение изотопного состава свинца различных температурных фракций в вакууме уранинита и монацита приведены в табл. 46.

Данные по изотопному составу свинца некоторых фракций говорят о том, что из монацита, так же как и в случае иоахимсталльской смолки, в первую очередь возгоняется обыкновенный свинец, который находится в минерале.

Аналогичные результаты получены при выщелачивании свинца из этого монацита (табл. 33).

Из минералов группы уранинита свинец возгоняется чрезвычайно легко. При возгонке свинца в вакууме из уранинита вначале возгоняется урановый свинец (табл. 46).

Таблица 46

Фракционное разделение форм свинца радиоактивных минералов в вакууме (Старик, Собонович, Г. Ловцюс, А. Ловцюс, Авдзейко, 1957з)

Возгоны	Температура, °С	Время обработки	Количество выделенного Pb, мг	Изотопный состав свинца, %			
				204	206	207	208
<b>У р а н и н и т</b>							
1	780	5 час.	0.14	0.01	89.12	9.88	0.96
2	840	10 ч. 20 м.	0.72	0.01	88.65	10.30	1.03
29	1100	42 часа	0.04	0.28	76.81	12.05	10.85
30	1150	56 час.	0.07	0.30	78.45	12.04	9.21
<b>М о н а ц и т</b>							
1	600	6 ч. 30 м.	0.01	0.82	40.2	16.5	42.5
11	900	9 » 30 »	0.05	0.41	58.01	7.66	33.92
18	1000	20 час.	0.15	0.10	17.18	3.10	78.98

Совершенно аналогичные результаты получаются при помещении этого минерала непосредственно в печной источник масс-спектрометра (Старик и др., 1957в). В серии записей интенсивности пиков через равные промежутки времени в течение нескольких десятков часов первые отсчеты практически состоят лишь из пиков масс 206 и 207, затем постепенно растет пик массы 208, который в конце опыта даже несколько превышает пик массы 207. Отношение масс 207/206 в первых отчетах, где масса 208 практически отсутствует, соответствует возрасту в 1.9 млрд лет, что согласуется с возрастом пегматитов беломорской свиты. Из этого следует, что изотопы свинца 207 и 206 находятся в уранините в одинаковой кристаллохимической форме и в процессе возгонки переходят из минерала во внешнюю среду в постоянном отношении. Аналогичные данные получены при выщелачивании изотопов свинца (стр. 98—100).

Смещение изотопного состава свинца при фракционной возгонке имеет место и в случае пород. Данные, характеризующие изменение изотопного состава свинца в процессе темпера-

турного фракционирования ряда гранитов, приведены в табл. 47.

При возгонке свинца в токе водорода из гранитов свинец отгонялся при каждой температуре до прекращения выделения. Свинец из гранитов обычно начинает выделяться в заметных количествах при температурах около  $700^{\circ}$ . При выделении свинца в токе водорода из гранитов Терской Ала-Тау (образцы №№ 173 и 253) наблюдалась следующая закономерность: начиная с  $700-800^{\circ}$  выделяется определенная часть свинца, затем происходит перерыв в выделении до температур порядка  $900^{\circ}$ . После  $1050^{\circ}$  вновь начинает возгоняться свинец, и далее уже выделение свинца с повышением температуры происходит плавно. Такое скачкообразное выделение свинца в зависимости от температуры указывает на наличие в этих гранитах трех различных форм нахождения свинца. Возможно они связаны с различной степенью устойчивости свинца, заключающегося в акцессорных минералах и входящего в калиевый полевой шпат и т. д. Изотопный состав свинца различных фракций достаточно близок. По-видимому, при возгонке в токе водорода все химические формы свинца, находящиеся в этом граните, переходят в единое состояние. Скачкообразность же выделения обуславливается кристаллохимическими особенностями этих гранитов.

В сером карельском граните первая фракция обладает иным изотопным составом свинца по сравнению с конечными, причем ее состав более радиогенный.

При возгонке свинца в вакууме из образца № 253 гранита Терской Ала-Тау первые фракции также оказались обогащенными в значительной степени радиогенным свинцом. Однако при аналогичных условиях возгонки свинца из образца № 173 гранита Терской Ала-Тау первая фракция имеет валовый изотопный состав. Различное поведение свинца при возгонке можно объяснить, по-видимому, только различием форм нахождения в них свинца.

Смещение изотопного состава свинца в первой фракции сублимата в токе водорода из серого карельского гранита и отсутствие аналогичного эффекта при тех же условиях в гранитах Терской Ала-Тау вероятнее всего следует объяснить древним возрастом первого (около 2 млрд лет) и относительной молодостью второго (приблизительно 300 млн лет).

При возгонке свинца из алтайского гранита (Старик, Соботович, 1957) оказалось, что свинец при всех значениях температуры от  $760$  до  $1200^{\circ}$  возгоняется плавно, без каких бы то ни было перерывов, причем изотопный состав свинца начального и конечного возгонов одинаков. Можно предположить,

Таблица 47

Фракционное разделение свинца гранитов (Старик, Соболевич,  
Г. Ловцос, А. Ловцос, Авдэйко, 1957в)

Возрасты	Температура, °С	Время обработки	Количество выделенного Рb, мг	Изотопный состав свинца, %			
				204	206	207	208
Серый гранит, Карелия							
Водород							
1	760	9 час.	0.09	1.20	23.87	18.18	56.76
2	860	25 ч. 30 м.	0.38	—	—	—	—
3	1000	62 часа	0.81	1.40	24.08	22.23	52.10
4	1100	40 час.	0.20	—	—	—	—
5	1280	8 »	0.34	1.40	24.41	22.35	51.79
Гранит, обр. № 253							
Водород							
1	800	19 час.	0.15	1.35	24.91	21.36	52.38
2	900	17 »	0.73	1.30	24.84	21.27	52.58
3	960	11 »	0.08	—	—	—	—
4	1000	15 ч. 30 м.	0.98	—	—	—	—
5	1100	7 час.	0.04	—	—	—	—
6	1200	3 ч. 30 м.	0.18	1.35	24.88	21.29	52.44
Вакуум							
1	640	8 ч. 30 м.	0.19	1.05	28.95	19.11	50.93
2	640	10 » 15 »	0.14	—	—	—	—
3	640	10 » 15 »	0.12	1.15	28.13	19.44	51.28
4	740	19 » 50 »	0.53	1.26	27.70	19.96	51.08
5	760	9 » 20 »	0.03	—	—	—	—
6	840	75 час.	0.62	—	—	—	—
7	900	28 »	0.07	—	—	—	—
8	940	31 час	0.21	—	—	—	—
9	1000	16 час.	0.17	1.25	25.66	21.21	51.98
10	1060	26 ч. 30 м.	0.48	—	—	—	—
Гранит, обр. № 173							
Водород							
1	800	3 ч. 30 м.	0.22	1.40	25.80	20.50	52.20
2	840	9 » 30 »	0.29	1.35	26.00	21.40	51.30
3	1000	7 » 45 »	0.26	1.37	25.75	21.25	51.70
4	1050	16 » 50 »	0.19	—	—	—	—
5	1280	2 часа	0.33	1.33	25.50	21.25	52.00
Вакуум							
	640	4 часа	0.05	1.46	26.00	20.68	51.85

что в этом граните свинец находится в подавляющем количестве в одной форме или все формы нахождения свинца этого гранита ведут себя одинаково по отношению к воздействию температуры и водорода.

Вопрос о возможности изотопного обмена свинца в процессе выделения той или иной его формы является одним из самых существенных при применении пирохимических методов для изучения форм нахождения свинца. Понятно, что для метода выщелачивания эффект изотопного обмена должен сказываться в гораздо меньшей степени вследствие воздействия выщелачивающих реагентов при относительно невысоких температурах.

Анализ табл. 44, 46 и 47 показывает, что изотопный обмен между обыкновенным и радиогенным свинцом, если и происходит, то в весьма незначительной степени. Действительно, при возгонке свинца в вакууме из смолки при температурах от 800 до 1000° в течение более 200 час. изотопный состав свинца последовательных фракций меняется весьма значительно. То же самое можно сказать и о всех прочих изученных условиях возгонки свинца из различных минералов. Следовательно, можно считать, что изотопный обмен происходит с достаточно малой скоростью.

Для выяснения скорости изотопного обмена свинца был проделан следующий эксперимент (Соботович, 1958): меченый ThB окисел свинца смешивался в равном отношении с галени-том, смесь тщательно истиралась в агатовой ступке, часть смеси  $Pb^*O + PbS$  делилась на две части. Одна часть растворялась в азотной кислоте и служила эталоном сравнения, а другая часть помещалась в кварцевую лодочку, и производилась возгонка свинца в токе азота при 800° в течение 1 часа. При этих условиях должен возгоняться практически только PbS (фиг. 34). Оказалось, что выделенный количественно сульфид свинца обменялся с  $Pb^*O$  на 17%. Другая часть смеси  $Pb^*O + PbS$  помещалась в стакан и обрабатывалась кипящим концентрированным раствором щелочи для переведения в раствор  $Pb^*O$  в течение 1 часа. Нерастворившийся PbS отфильтровывался и тщательно промывался несколько раз концентрированным раствором KOH. Затем осадок на фильтре растворялся в горячей азотной кислоте с двумя каплями  $H_2O_2$  и измерялась активность полученного раствора. Оказалось, что изотопный обмен равен 7%. Если  $Pb^*O$  не переходит в раствор при обработке щелочью, то изотопный обмен происходит, во-первых, при растирании исходных солей в ступке и, во-

\*  $Pb^*O$  — окисел свинца, меченный индикатором ThB.

вторых, при кипячении  $PbS$  в активном растворе  $K_2Pb^*O_2$ . В случае чистых солей вероятность изотопного обмена значительно больше, чем в случае минералов, в которых вероятность столкновения обменивающихся атомов мала.

Из приблизительного расчета следует, что при содержании свинца в исследуемом образце порядка целых процентов можно не учитывать изотопный обмен, происходящий во время пирохимической обработки, а тем более при выщелачивании, при длительности эксперимента по крайней мере в 100 час.

Полученные экспериментальные данные по изотопному составу примесного свинца в случае иоакхимстальской смолки показывают, что первые фракции, которые должны состоять практически из чистого  $PbS$  (особенно в случае возгонки в токе азота), по сравнению с рудным палеозойским свинцом значительно обогащены радиогенными изотопами свинца.

Здесь могут играть роль три фактора.

1. Изотопный состав свинца уже во время урановой минерализации был в значительной степени аномален.

2. Происходил изотопный обмен свинца во время жизни минерала (200 млн лет).

3. Радиогенный свинец находится в атомарном состоянии, поэтому возгоняющийся в первую очередь  $PbS$  обогащается радиогенным металлическим свинцом.

Первый фактор действительно может иметь место, что нами будет показано при рассмотрении примесного свинца смолки (стр. 209).

Второй фактор тесно связан с изучением диффузии свинца в минералах. Как отмечалось ранее (стр. 90), коэффициент диффузии свинца в минералах очень мал и за 200 млн лет смещение изотопного состава за счет изотопного обмена должно быть совершенно незначительным.

Третий фактор играет существенную роль, но пока не поддается количественной оценке.

Исходя из данных, полученных для иоакхимстальской урановой смолки, можно заключить, что доминирующими химическими формами свинца в ней являются  $PbS$  и  $PbO$ . Наличие в этой смолке металлического (атомарного) свинца радиогенного происхождения подтверждается данными табл. 41—43. Возможно, что обогащение первых фракций возгонов в вакууме и токе азота радиогенными изотопами по сравнению с рудным палеозойским свинцом и вычисленным изотопным составом примесного свинца объясняется наличием атомарного свинца, который выделяется в газовую фазу в результате обнажения скрытых поверхностей при растрескивании кристаллов минерала вследствие нагревания. В этом отношении

весьма показательна фракционная возгонка свинца в вакууме (табл. 42). Наличие максимумов и минимумов в количествах выделяемых изотопов свинца возможно является следствием того, что в вакууме зерна минерала как бы взрываются, обнажая капилляры, где находится радиогенный свинец.

Возгонка изотопов свинца при атмосферном давлении в токе водорода или азота происходит более плавно.

Наблюдаемое во всех случаях обогащение последней фракции рудными изотопами свинца по сравнению с предыдущими, по-видимому, обусловлено тем, что обыкновенный свинец в смолке находится не только в виде окисла, но и в виде каких-то более прочных соединений. Очевидно, что это не силикат свинца, так как, во-первых, в остатке после растворения минерала в кислоте свинец не был обнаружен, во-вторых, свинец из силиката при применявшихся условиях возгонки практически не должен выделяться в газовую фазу. Точно так же этим соединением вряд ли может быть уранат свинца, так как опыты показывают, что при нагреве урановый свинец выделяется в первую очередь, а вероятность образования уранатов радиогенного уранового свинца в ториевом и урановом минералах практически одинакова. Следует отметить, что так как в иоакимстальской смолке практически не содержится тория, изотопы 204 и 208 во всех фракциях возгоняются в постоянном отношении  $208/204=38$ . Однако не исключено, что примесный свинец в этой смолке по составу неоднороден, но если такая неоднородность и существует, то она, вероятно, незначительна.

Из уранинита в вакууме вначале возгоняется урановый свинец, а конечные фракции обогащены обыкновенным и ториевым свинцом. Тория в исследованном уранините содержится 2.4%. Из табл. 47 следует, что радиогенный  $Pb^{208}$  ведет себя отлично от радиогенных  $Pb^{206}$  и  $Pb^{207}$ . Это объясняется, по-видимому, различной формой нахождения материнских элементов.

Изотоп  $Pb^{204}$ , характеризующий наличие обыкновенного свинца, также возгоняется в последнюю очередь. Можно предположить, что обыкновенный свинец в уранините не примесного, а первичного происхождения, т. е. он был закристаллизован в минерале в момент его образования.

В ториевых минералах — монаците и ферриторите — поведение изотопов свинца аналогично тому, которое наблюдалось в случае уранинита. Первая фракция свинца из монацита (табл. 46) обогащена урановым свинцом, последние — ториевым и обыкновенным. По-видимому, в случае монацита часть обыкновенного свинца также имеет первичное происхождение, и вероятность его нахождения в виде уранатов

мала, так как в этом случае он бы выделился вместе с урановым свинцом.

Радиогенный свинец как в монаците, так и в уранините и урановой смолке вероятнее всего в химическом отношении представляет собой  $PbO$  и частично  $Pb$  (мет.).

Несколько иное поведение свинца обнаружилось при возгонке его из ферриторита. Первая фракция в некоторой степени обогащена урановым свинцом (ср. табл. 40 и 45), как и в случае монацита, но дальнейшая отгонка в токе азота привела к выделению основного количества свинца из этого минерала примерно с одинаковым изотопным составом. Следует отметить, что сульфид свинца, выделенный из ферриторита пирохимическим путем, обладает заметно более радиогенным изотопным составом, чем свинец из ассоциированного галенита. В то же время свинец, выделенный при  $900^\circ$ , обладает изотопным составом, несколько более радиогенным, чем изотопный состав суммарного свинца ферриторита.

Установить форму нахождения свинца в породах значительно сложнее, так как для этого необходимо выделять мономинеральные фракции и исследовать каждый минерал в отдельности. В относительно молодых гранитах с невысоким содержанием урана и тория, где радиогенного свинца мало, изотопный состав свинца всех породообразующих минералов практически одинаков и должен совпадать с изотопным составом валового свинца гранита.

Такая картина наблюдается в случае гранитов Терской Ала-Тау. Действительно, при возгонке свинца в токе водорода в этом случае не наблюдается заметного смещения изотопного состава свинца в различных фракциях (табл. 47, образцы №№ 253 и 173). Однако при возгонке свинца из гранита в вакууме (образец № 253) наблюдается обогащение первых фракций радиогенным свинцом, который, по-видимому, находится в граните в виде металла.

При возгонке свинца из древнего серого гранита даже в токе водорода первые фракции значительно обогащены радиогенным свинцом (табл. 47). Этот факт можно объяснить значительно большим относительным содержанием радиогенного свинца в этом граните, если допустить, что состояние свинца во всех гранитах одинаково.

Фаркуар и Рассел (Farquhar, Russell, 1957), анализируя данные для изотопного состава свинца Тапдер Бай (Онтарио), пришли к заключению, что радиогенная компонента привнесена в обыкновенный свинец из пород, в которых отношение  $Th/U$  равно 1.4. Однако породы, окружающие свинцовые месторождения, не обязательно должны

содержать торий и уран в этом отношении. Этот факт, по-видимому, следует объяснить иначе.

В данном случае  $Pb^{206}$  и  $Pb^{207}$  мигрируют с большей легкостью, чем  $Pb^{208}$ , что обуславливается формой нахождения урана и тория и их различной степенью подвижности.

Уран более миграционноспособен, чем торий, и соответственно урановый свинец удаляется из уран- и торийсодержащих пород с большей легкостью, чем ториевый свинец. Поэтому и добавка радиогенной компоненты к обыкновенному свинцу с образованием аномального свинца происходит в соотношении  $Pb^{208}/Pb^{206} = 1.4$ .

Поэтому в этих породах как 1 : 1.4 относятся только подвижные формы урана и тория, и следует рассматривать не общее тор-урановое отношение, а отношение подвижных форм урана и тория.

Указанные выше особенности поведения изотопов свинца имеют большое значение при введении поправок на обыкновенный свинец, определении возраста Земли, времени метаморфизма и т. п. Подобные исследования могут явиться ключом к пониманию процессов, приведших к найденным изотопным соотношениям свинца.

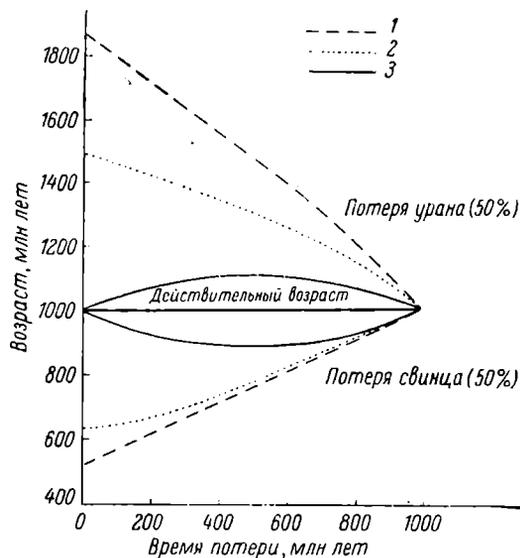
### § 3. ВЛИЯНИЕ ПОТЕРЬ УРАНА, ТОРИЯ И ПРОДУКТОВ ИХ РАСПАДА НА ВЫЧИСЛЯЕМЫЙ ВОЗРАСТ

Потеря любого элемента в ряду от урана или тория до свинца во время жизни минерала может привести к искажению вычисляемого возраста. Факторами, обуславливающими эти потери, могут быть как избирательное выщелачивание, так и эманирование.

Если выщелачивание промежуточных продуктов распада длилось значительную часть времени жизни минерала, то вычисляемый возраст будет далек от действительности. Это выщелачивание может исказить изотопные отношения, по которым вычисляется возраст, в том случае, если поверхность минерала соприкасалась с жидкой фазой в течение многих миллионов лет. Последнее обстоятельство имеет место при воздействии грунтовых вод.

Очевидно, что выщелачивание короткоживущих членов радиоактивных рядов в течение 2—3 млн лет практически не скажется на определении возраста, так как их относительные количества в каждый данный отрезок времени чрезвычайно малы и при возрасте минерала хотя бы в 50 млн лет ошибка будет составлять не более 2%.

Существует, однако, другая сторона проблемы выщелачивания промежуточных продуктов распада радиоактивных семейств. Известно, что некоторые природные воды в значительной степени обогащены радиоактивными изотопами за счет выщелачивания горных пород.\* Такие растворы могут отлагать



Фиг. 36. Воздействие значительных потерь урана или свинца на возрасты, вычисленные по различным изотопным отношениям в зависимости от времени потерь для минерала, действительный возраст которого 1000 млн лет.

Изотопные отношения: 1 —  $\text{RaG}/\text{U}$ ; 2 —  $\text{AcD}/\text{U}$ ;  
3 —  $\text{AcD}/\text{RaG}$ .

растворенные в них радиоэлементы. Через некоторое время из них образуется свинец. Таким путем фильтрующие породы будут обогащаться тем или иным изотопом свинца в зависимости от состава воздействующих растворов. Этот свинец может исказить вычисляемый возраст.

На фиг. 36, заимствованной у Холмса (Holmes, 1950), показано изменение вычисляемого возраста в зависимости от времени потери 50% урана или свинца. Как видно из графика, потеря урана больше всего сказывается на возрасте по отношению  $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$ , а затем по  $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$ , в то время как воз-

\* Библиографию вопроса см. в книге Токарева, Щербакова (1956).

раст по  $Pb^{207}/Pb^{206}$  отклоняется от истинного максимума на 15%. Холмс исходит из того, что все изотопы урана и свинца выщелачиваются в одинаковой степени.

Однако это положение может быть применено только для изотопов  $U^{238}$  и  $U^{235}$ , так как они образуют единую решетку в минерале и отношение  $U^{235}/U^{238}$  во всех земных образованиях и метеоритах постоянно, а иной степенью выщелачиваемости изотопа  $U^{234}$  по сравнению с  $U^{238}$  при определении возраста можно пренебречь.

Изотопы же свинца 206 и 207 не всегда выщелачиваются одинаково (табл. 35), так как они не совсем равноценны по своему положению в урановых минералах вследствие различной предьстории их образований.

Обсуждая полученные теоретические результаты, Холмс считает, что на искажение значения возраста в одинаковой степени влияет в первом случае (верхняя часть графика) либо потеря 50% урана, либо привнос приблизительно такого же количества свинца, а во втором случае (нижняя часть графика), наоборот, либо потеря 50% свинца, либо привнос приблизительно такого же количества урана.

В этих теоретических построениях Холмс не учитывает того факта, что привнос свинца точно такого же изотопного состава, как и свинец исследуемого минерала, практически невозможен. Привнос свинца иного изотопного состава не поддается теоретической корреляции, так как требуется точно знать этот изотопный состав.

Точно так же в случае, если в минерале свинец может находиться в различных химических и кристаллохимических формах, то процесс потери изотопов свинца может происходить избирательно в зависимости от устойчивости этих форм по отношению к воздействующим факторам. Представление Викмана (Holmes, 1950) о том, что атомы свинца в минерале, содержащем уран и торий, во время своего образования могут мигрировать на несколько тысяч ангстрем сквозь кристаллическую решетку и таким образом беспорядочно перемешиваться, требует пересмотра, так как экспериментальные данные показывают, что выщелачиваемость изотопов свинца может резко отличаться.

Вопрос о том, чем обуславливается расхождение значений возраста по разным свинцовым соотношениям — привнесом ли в минералы радиоактивных изотопов или выносом из них, — в настоящее время не может быть окончательно решен, так как мы не располагаем методами, позволяющими установить привнос радиоактивных изотопов в минералы. Масс-спектрометрические определения изотопного состава свинца, выделен-

ного из минералов, позволяют установить наличие обыкновенного свинца. При этом время попадания обыкновенного свинца в минерал остается неизвестным, так как привнос мог произойти как при первичной кристаллизации минерала, так и в последующее время. Данные по выщелачиванию обыкновенного свинца (табл. 33) из монадита показывают, что при выщелачивании значительная его часть удаляется в раствор; это, возможно, говорит о том, что обыкновенный свинец был привнесен в минерал после кристаллизации. Аналогичные результаты получены при изучении возгонки изотопов свинца, из которых следует, что обыкновенный свинец удаляется из минерала в первую очередь (стр. 117).

Миграция радиоактивных изотопов из минералов может быть установлена и позволяет в ряде случаев объяснить расхождения полученных возрастных значений. Поэтому в настоящее время задачей исследователей в этой области должно явиться детальное изучение роли миграционных процессов радиоактивных изотопов из минералов.

На основании экспериментального материала мы приходим к заключению, что причиной несопадений вычисленных возрастов по разным свинцовым соотношениям следует считать прежде всего плохую сохранность образца минерала, в результате чего происходит миграция из него радиоактивных изотопов, при этом различная для каждого из них. Попытка некоторых авторов внести поправки в значения возраста, связанные, например, с потерей радона, как это делали Викман, Холмс и др., вряд ли могут в какой-либо мере отвечать действительности, так как большое эманирование является показателем плохой сохранности данного образца минерала, и в этом случае должна была происходить потеря не только радона, но и других промежуточных продуктов распада, а также конечных продуктов распада рядов — стабильных изотопов свинца. Определяемые в настоящее время коэффициенты эманирования и проценты выщелачиваемости не могут количественно характеризовать миграцию радиоэлементов в природных условиях, так как мы не в состоянии учесть все факторы, влияющие на эти процессы.

Для подтверждения сказанного можно указать на то, что практически наблюдалось отсутствие эманирования и выщелачиваемости из образца минерала очень плохой сохранности. Это явление, по-видимому, связано с тем, что в сравнительно недавнее время произошла значительная выщелачиваемость атомов радиоактивных изотопов, находящихся в извлекаемой форме в нарушениях кристалла. Этот образец минерала, несмотря на ничтожное эманирование, несомненно имел очень

плохую сохранность (Старик, Меликова, 1938). Аналогичный случай указан Холмсом (Holmes, 1955).

Необходимость изучения эманирования и выщелачиваемости определяется тем, что таким путем можно дать качественную характеристику направленности процесса. При интерпретации полученных результатов недостаточно рассматривать поведение одного из радиоактивных изотопов, например радона или свинца, а необходимо изучить миграционную способность всех радиоактивных изотопов и на основании всей совокупности данных делать заключение о вероятности значения возрастов, вычисленных по различным свинцовым соотношениям. Кроме того, недостаточно изучить миграционную способность при произвольно выбранных условиях, а необходимо установить зависимость миграции от ряда факторов, как например кислотности, присутствия посторонних ионов и т. д., так как при различных условиях, как следует из приведенных ранее данных, могут происходить различные смещения в соотношениях выщелачивающихся радиоактивных изотопов.

Существенное значение имеет определение величины предельной выщелачиваемости радиоактивных изотопов, которая является постоянной величиной для исследуемого образца и характеризует извлекаемую часть радиоактивных изотопов минерала. Определение предельной выщелачиваемости дает важную характеристику минерала, которая позволяет оценить пригодность данного образца минерала для целей определения возраста. Предельная выщелачиваемость, так же как и коэффициент эманирования, является критерием пригодности для определения возраста минералов. Сравнивая величины предельной выщелачиваемости изотопов радиоэлементов из разных радиоактивных рядов, можно определить, изотопы какого радиоактивного ряда являются более подвижными в данном минерале.

При рассмотрении предельной выщелачиваемости из монацита (табл. 31 и 33) наблюдается большая миграция урана, радия, изотопов свинца 206 и 207, чем тория X и изотопа свинца 208. В природных условиях эманированием торона ввиду малой продолжительности его жизни можно пренебречь, таким образом, эманирование приводит к преимущественной потере продуктов распада уранового ряда. Следовательно, в этом случае можно считать наиболее вероятным возраст, полученный на основании торий-свинцового отношения ( $Pb^{208}/Th^{232}$ ). В случае же уранинита результаты изучения выщелачиваемости приводят к заключению, что наиболее вероятным возрастом является возраст, вычисленный по отно-

шениям  $Pb^{206}/U^{238}$ ,  $Pb^{207}/Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}/U^{235}$ , а не по торий-свинцовому отношению  $Pb^{208}/Th^{232}$ .

Торий и его продукты распада в уранинитах, по-видимому, более подвижны, чем уран и его продукты распада. В качестве примера можно привести повышенную выщелачиваемость из уранинита тория X по сравнению с радием (табл. 26).  $Pb^{208}$  выщелачивается из уранинита лучше, чем  $Pb^{206}$ . Имеются случаи, когда  $Pb^{208}$  из ториевых минералов также выщелачивается в большей степени, чем  $Pb^{206}$ . Такая аномалия наблюдалась и при выщелачивании свинца из ураноторита, где  $Pb^{208}$  удалялся значительно лучше, чем  $Pb^{206}$  и  $Pb^{207}$  (Gleditsch, Quiller, 1932).

Если исходить из данных эманирования, казалось бы наиболее целесообразным производить вычисления возраста по отношению  $Pb^{207}/U^{235}$ . Часто приводится довод в пользу отношения  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , заключающийся в том, что  $Pb^{207}$  и  $Pb^{206}$  — изотопы, поэтому они в одинаковой степени выщелачиваются, что, возможно, иногда и соответствует действительности, но при этом должно нарушаться истинное их соотношение, а степень нарушения зависит от того, когда происходил вынос изотопов свинца, так как скорости образования  $Pb^{207}$  и  $Pb^{206}$  различны.

Понятно, что если вынос свинца имел место на ранней стадии жизни минерала, то это практически не сказывается на изотопном составе современного свинца в этом минерале и на отношениях  $Pb^{206}/U^{238}$  и  $Pb^{207}/Pb^{206}$ .

В случае выноса свинца в настоящее время истинный возраст показывает лишь отношение  $Pb^{207}/Pb^{206}$ . Если же потеря свинца произошла в средней стадии жизни минерала, то ни одно из отношений изотопов не дает правильного возраста.

В дальнейшем будет разобран ряд конкретных случаев, иллюстрирующих это положение.

Чтобы судить о возможной направленности процессов миграции из минералов, необходимо изучить выщелачиваемость радиоактивных изотопов, составляющих радиоактивный ряд. Выводы же о возможных смещениях в соотношении изотопов, сделанные на основании выщелачиваемости только материнских элементов (урана и тория) и стабильных продуктов распада (свинцов), как это делает Тилтон (Tilton, 1956), могут оказаться ошибочными. Однако необходимо отметить, что выводы, сделанные Тилтоном в отношении пригодности монацита для определения возраста, не находятся в противоречии с мнением автора.

Следует помнить, что при выщелачивании играют роль два процесса, которые определяют конечный результат.

Первый процесс состоит в попадании различных радиоактивных изотопов в нарушения кристалла. Эта часть радиоактивных изотопов является как бы некоторым фондом, из которого впоследствии при воздействии вод на минералы может происходить их извлечение.

Второй процесс — извлечение природными водами радиоактивных изотопов из минералов — зависит от совершенно других причин, и направленность этого процесса может протекать качественно отлично от первого процесса.

Выщелачиваемость различных изотопов из минералов в значительной мере определяется составом воздействующего раствора. О направленности процессов, протекающих в природных условиях, можно в некоторых случаях судить по величинам предельной выщелачиваемости. Если из минерала в природных условиях в сравнительно недавнее время происходил преимущественный вынос одного из радиоактивных изотопов, то величина его предельной выщелачиваемости будет резко занижена по сравнению с величинами для других изотопов данного ряда.

Ввиду отсутствия экспериментальных данных по величинам предельной выщелачиваемости основных изотопов уранового и актиноуранового рядов вопрос о том, какой из трех возрастов, вычисленных на основании соотношений уранового и актиноуранового рядов, является наиболее вероятным, в настоящее время трудно решить. Изучение этого вопроса осложняется тем, что в актиноурановом ряду имеются изотопы, поведение которых недостаточно изучено, например актиний и протактиний. Здесь нужно отметить также, что в минералах могут наблюдаться смещения в отношении  $\frac{AcX}{Ra}$  как в сторону избытка AcX, так и в сторону недостатка его (Чердынцев, 1956а). Причины этого явления до сего времени остаются необъяснимыми.

Итак, чтобы оценить вероятность значений возраста, вычисленных по тому или иному отношению, необходимо изучить эманлирующую способность исследуемых образцов и предельную выщелачиваемость основных изотопов радиоактивных рядов.

Чем больше атомов радиоактивных изотопов данного ряда находится в капиллярах и нарушениях минерала, тем менее вероятен возраст, вычисленный по изотопам данного ряда.

## § 4. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## Методы определения урана и тория

Применение того или иного метода количественного определения урана зависит главным образом от его содержания в образце. При достаточном содержании урана наиболее точным методом является весовой.

**Весовое определение урана.** При весовом определении урана осаждение последнего можно производить аммиаком, перекисью водорода, щавелевой кислотой, органическими соединениями и в четырехвалентном состоянии — плавиковой и щавелевой кислотами.

Прокаливание осадков, полученных одним из этих методов осаждения, производится при температуре  $850-1050^{\circ}$  при свободном доступе кислорода.

При этих способах определения весовая форма —  $U_3O_8$ .

При определении урана в виде фосфата осаждение производится фосфатом аммония. Уран определяется в виде фосфата уранила.

Широко применяются методы осаждения урана органическими осадителями, такими, как купферон, таннин, *o*-оксикинолин.

Для определения малых количеств урана применяются следующие методы.

1. Флюориметрический, или люминесцентный, дающий возможность определения содержания урана до  $10^{-9}$  г с точностью  $\pm 10\%$ .

2. Полярграфический, позволяющий определять до  $10^{-5}$  г урана с точностью  $\pm 2\%$ .

3. Радиоактивные методы, включающие в себя активационный метод, метод счета  $\alpha$ -частиц и косвенный метод определения содержания урана по содержанию радия при условии, что уран и радий находятся в радиоактивном равновесии. Точность определения  $\pm 2\%$ .

Иногда пользуются колориметрическим методом, который пригоден для определения количества урана до  $10^{-5}$  г с точностью  $\pm 10\%$ .

Следует отметить, что при определении малых количеств урана основной трудностью является не определение урана, а отделение его от сопутствующих элементов.

**Флюориметрический, или люминесцентный, метод.** Этот метод начал широко применяться в последнее десятилетие. Он отличается большой чувствительностью, но точность его невелика. При определении возраста он применяется лишь при очень малом содержании урана для полу-

чения ориентировочных данных. Сложность люминесцентного определения заключается в том, что большинство элементов, находящихся в природных образованиях, мешают определению урана, так как при этом происходит так называемое «гашение».

**Полярографический метод.** Обычный полярографический метод анализа позволяет производить определения содержания урана до  $10^{-5}$  г с точностью  $\pm 2\%$ . Этот метод разработан А. С. Старик в 1938 г., широко применяется в практике определения возраста и достаточно подробно описан в литературе (Кольтгоф, Лингейн, 1948; Старик И. Е., Старик-Смагина А. С., 1946).

В последнее время находит широкое применение осциллографический полярографический метод, чувствительность которого значительно выше (Гохштейн, Жирова, 1958).

**Радиоактивные методы определения урана.** К радиоактивным методам относятся:

**Ак т и в а ц и о н н ы й а н а л и з.** Исследуемый образец или предварительно выделенный уран облучается медленными нейтронами. Определение урана проводится либо по осколкам деления  $U^{235}$  (обычно по изотопам  $Ba^{140}$  или  $He^{133}$ ), либо по  $\beta$ -активности  $Np^{239}$ , образующегося в результате захвата нейтрона ядром  $U^{238}$ , а также по числу актов деления  $U^{235}$ . Сравнивая активность образующихся изотопов в образце и стандарте, можно определить содержание урана в образце, если облучение образца и стандарта производятся в одном и том же пучке нейтронов. Метод позволяет производить определение до  $n \cdot 10^{-10}$  г урана с точностью  $\pm 3-4\%$ .

**М е т о д о п р е д е л е н и я у р а н а п о и з л у ч е н и ю.** Для определения урана по  $\alpha$ -излучению уран предварительно отделяется от всех радиоактивных элементов и наносится на мишень. Счет  $\alpha$ -частиц можно производить фотографическим методом или на  $\alpha$ -счетной установке.

**Р а д и о х и м и ч е с к о е о п р е д е л е н и е у р а н а и т о р и я п о R a и T h X.** Для хорошо сохранившихся древних пород, а также для первичных минералов успешно применяется косвенный метод определения урана и тория по продуктам распада Ra и ThX. Этим методом можно пользоваться только в том случае, если в природном образовании существует радиоактивное равновесие между материнскими и дочерними элементами.

Разложение природных силикатов до последнего времени производилось сплавлением со смесью соды и едкой щелочи. Более быстрым и удобным методом является сплавление с фтористым аммонием. В этом случае для разрушения органических соединений навеска породы прокаливается на горелке

в фарфоровом тигле. Прокаленная порода переносится в железный тигель с плавнем, который берется в десятикратном количестве по отношению к навеске. Добавляется 0.05—0.1 г хлористого бария, затем на газовой горелке производится нагревание до тех пор, пока пламень не перестанет дымиться. Проверка на полноту разложения производится погружением в плав платинового шпателя. Если на дне тигля не ощущается неразложившихся частиц, плав охлаждается и переносится в стакан.

Разложение плава производят соляной кислотой (1 : 1). Объем раствора доводится до 800 мл, и после нагревания раствора до кипения осаждается  $\text{BaSO}_4$  10%-й серной кислотой. После двухчасового стояния осадок отфильтровывается, прокаливается и сплавляется в платиновом тигле с содой. Плав выщелачивается горячей водой, осадок карбонатов отфильтровывается, тщательно отмывается от ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  содой и растворяется в соляной кислоте.

Более быстрое переведение сульфата бария в раствор осуществляется при нагревании его с 5%-м раствором трилона В (этилендиаминтетраацетата натрия) в 5%-м растворе соды.

В случае определения тория замечается время фильтрования сернокислого бария, что является моментом отделения радия и тория X от материнских веществ. Хлористый барий переводится в барбатор, производится измерение радия и тория X эманационным методом. По найденному количеству радия и тория X вычисляется содержание урана и тория.

При определении радия в образцах, содержащих большие количества кальция, И. Е. Старик и Ф. Е. Старик предложили хроматный метод отделения солей бария и радия от кальция, которое может быть проведено следующим образом.

К раствору, содержащему соли Ba и Ra, приливается 5 мл нейтральной 30%-го уксуснокислого аммония (уксуснокислый аммоний предварительно нейтрализуется по фенолфталеину). Объем раствора доводится до 200 мл, при кипении производится осаждение 5 мл 30%-го раствора хромата аммония. Осадок отфильтровывается, промывается слабым раствором уксуснокислого аммония на фильтре и растворяется в 5%-й соляной кислоте. Полученный раствор выпаривается до небольшого объема и переводится в барбатор.

Определение изотопов радия в минералах из группы ниоботанталатов (схема I). Навеска минерала помещается в платиновый тигель, добавляется 30—50 мг  $\text{BaCl}_2$  и десятикратное количество предварительно проплавленного кислого сернокислого калия. После полного разложения пробы плав охлаждают и переносят в стакан

с холодной водой для перевода сульфатов редких земель и тория в раствор. Осадок отфильтровывают и промывают холодной водой до отрицательной реакции на ион  $\text{SO}_4^{''}$ . Фильтр с осадком озоляется, и вновь производится сплавление с кислым серноокислым калием. Плав охлаждают и выщелачивают горячим раствором насыщенного раствора щавелевокислого аммония или 25%-м раствором винной кислоты. Осадок, содержащий серноокислый барий и кремневую кислоту, отфильтровывают и промывают и далее проводят обычное переводение  $\text{BaSO}_4$  в раствор для определения радия и тория эманационным методом.

Определение изотопов радия в монаците. Навеска минерала, величина которой определяется содержанием урана, помещается в стакан объемом 100—150 мл, добавляется  $\text{BaCl}_2$ ; минерал разлагается концентрированной серной кислотой (50 мл) при нагревании. После разложения вся масса переносится в стакан большего объема (800 мл) с холодной водой. Сульфаты редких земель и тория переходят в раствор и отфильтровываются. Осадок промывают большим объемом холодной воды до отрицательной реакции на ион  $\text{SO}_4^{''}$ . Переведение сульфата бария в раствор производится сплавлением с содой или растворением в трилоне В.

## СХЕМА I

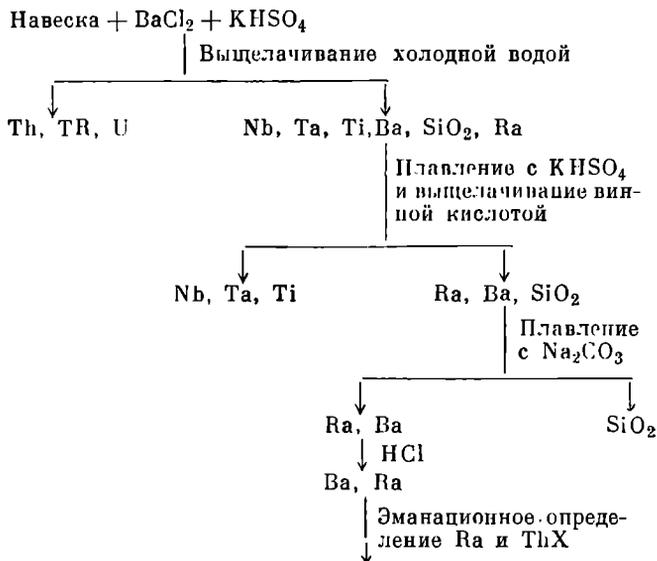


Схема определения изотопов радия в вииките.

Определение изотопов радия в ураниите. Чаще всего уранинит нацело растворяется в азотной кислоте. В таких случаях раствор переводят в барботор и определение радия и тория X производят эманационным методом.

В тех случаях, когда при растворении минерала в осадке остается кремнекислота, осадок отфильтровывается и переводится в раствор плавлением с содой.

Фторидный метод выделения малых количеств урана с последующим полярографическим определением. При определении малых количеств урана в природных образованиях наиболее трудной задачей является полнота выделения и отделения его от сопутствующих элементов. Фторидный метод позволяет в один прием отделить уран от большинства элементов. В этом случае совместно с ураном осаждаются фториды кальция, редких земель, тория и свинца. При полярографическом определении отделение этих элементов от урана не требуется.

К навеске минерала или породы добавляется в качестве носителя сернокислый торий (1 мл 0.5 н. раствора). Разложение проводят смесью плавиковой и серной кислот при нагревании. Содержимое платиновой чашки при появлении паров серной кислоты переносится в стакан, разбавляется водой и доводится до кипения. Полуторные окислы осаждаются аммиаком, не содержащим  $\text{CO}_2$ , отфильтровываются, промываются и растворяются в 50 мл серной или соляной кислоты; раствор помещается в коническую колбу для восстановления шестивалентного урана в четырехвалентный. Восстановление 20 г цинка производится в течение 30 мин., затем раствор отфильтровывается через стеклянную вату и промывается серной кислотой. После восстановления осаждение тория или урана в виде фторидов производится смесью  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{HF}$ . Фториды отфильтровываются, промываются плавиковой кислотой (1 : 1), обрабатываются серной кислотой в присутствии  $\text{HNO}_3$ ; раствор выпаривается до появления паров серной кислоты. Полученные сернокислые соли растворяются в воде, переносятся в стакан. Торий и окисленный уран осаждают аммиаком и растворяют в 10%-й соляной кислоте. Раствор переносят в бюкс, выпаривают досуха, а осадок растворяют в 0.1—0.5 н. серной кислоте. Далее производят полярографирование.

Люминесцентное определение урана в акцессорных минералах. При определении урана в акцессорных минералах большей частью приходится иметь дело с отдельными кристаллами, в которых содержание урана столь мало, что приходится применять люминесцентный метод,

хотя при определении возраста он недостаточно точен и позволяет сделать лишь приблизительную оценку.

В лаборатории автора разработан метод прямого определения урана в мельчайших кристалликах аксессуарных минералов без предварительной обработки (Старик и др., 1956).

Предварительные исследования показали, что присутствие в минералах ряда элементов (Li, Na, K, Pb, Cs, Zn, Al, Ti, Ti, Sn, S, Mn, W, Cl, J) не влияет на интенсивность свечения перла фтористого натрия в ультрафиолетовом свете. Но имеется большое количество элементов и их соединений, для которых установлены предельно допустимые концентрации.

При условии достаточного содержания урана уменьшение концентрации мешающих определению элементов достигается путем последовательного увеличения количества плавня (фтористого натрия) на единицу веса минерала.

Кристаллы минерала отбираются под бинокулярной лупой и взвешиваются на микровесах. Полученная навеска (порядка миллиграмма) наносится на готовый перл весом в 5 мг и плавится на спиртовой горелке до получения однородной массы, охлаждается, и определение урана производится на люминесцентном фотометре. Разбавление плавня достигается при плавлении к перлу, содержащему минерал перла из чистого плавня, с последующим разделением на два равных перла. Небольшое отличие в весе при равномерной концентрации урана не сказывается на определении урана. Повторяя несколько раз эту операцию, можно по мере необходимости производить последовательное разбавление плавней.

При сплавлении урана с фтористым натрием в перле весом 5 мг определяется абсолютное количество урана до  $10^{-9}$  г. Поскольку не все минералы полностью разлагаются фтористым натрием, часто применяют сложные плавни, изготовленные на основе фтористого натрия. Приведенные ниже соотношения между минералом и плавнем позволяют получать достаточно хорошо интенсивность свечения:

Плавень . . . . .	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	KOH	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
NaF . . . . .	20:1	1:1	3:1	2:1	3:1

В табл. 48 приведены необходимые разбавления минерала плавнем для правильного определения урана.

**Определение тория.** При определении возраста одним из основных методов определения больших количеств тория является весовой метод. Отделение тория и редкоземельных элементов от сопутствующих элементов производится плавелевой кислотой в кислой среде или плавиковой кислотой. Наиболее сложным является отделение тория от редкоземельных эле-

Т а б л и ц а 48

Плавни, применяемые для определения урана в различных минералах (Старик, Атрашенок, Крылов, 1956)

Минерал	Плавень	Необходимое разбавление ( $\frac{\text{вес минерала}}{\text{вес плавления}}$ )	Минимальное количество урана, определяемое при разбавлении, $n \cdot 10^3\%$
Циркон . . . .	NaF	1:80	1.6
Сфен . . . . .	NaF	1:300	6.0
Апатит . . . . .	NaF	1:80	1.6
Флюорит . . . .	NaF	1:40	1.0
Гранат . . . . .	NaF + K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1:400	8.0
Вольфрамит . . .	NaF + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:2000	40.0
Рутил . . . . .	NaF	1:50	1.0
Шеелит . . . . .	NaF	1:300	6.0

ментов, особенно от церия. Разделение производят перекисью водорода в нейтральной среде или йодатом калия в сильно азотнокислой среде. При отсутствии цериевой группы наиболее точным для малых количеств тория является йодатный метод. Ввиду сложности отделения тория от редких земель при малых содержаниях необходимо применение радиоактивных индикаторов. Весовая форма, получаемая при прокаливании щавелевокислого тория или перекиси его при  $t=1000^\circ$  — ThO<sub>2</sub>.

Радиоактивные методы определения тория. Ввиду сложности прямого определения тория в минералах и породах с большим успехом применяется косвенный эманационный метод определения тория. Метод позволяет достаточно быстро и просто получить вполне надежные результаты при наличии в породе или минерале радиоактивного равновесия, которое обычно существует во всех первичных минералах. Подробнее метод определения рассмотрен в разделе «Эманирующая способность» (стр. 54—71).

Способы перевода минералов в раствор с выделением ThX изложены в описаниях методов выделения радия. Активационный и фотографический методы определения тория мало распространены.

Подробное изложение методов определения урана и тория можно найти в ряде специальных статей и руководств по аналитической химии: Старик (1936а), Старик (1938), Старик, Щепотьева (1946), Старик, Старик-Смагина (1946), Кольцгоф,

Лингейн (1948), Книпович, Морачевский (1956), Спицын и другие (1956), Гиллебранд и другие (1957), Сендел (1949), Кузнецов (1954), Вдовенко, 1960, и др.

### Методы количественного определения урана и тория в минералах и породах

Далее приводятся методы анализа на уран и торий наиболее распространенных минералов, применяемые в лаборатории автора при определении возраста свинцовым методом.

**Анализ уранинита.** Навеска минерала 0.5 г обрабатывается смесью плавиковой и азотной кислоты (1 : 1). Если минерал полностью растворяется в азотной кислоте, добавление плавиковой кислоты излишне. После разложения минерала следы плавиковой кислоты удаляются выпариванием раствора досуха с последующей обработкой осадка концентрированной азотной кислотой. Эта операция повторяется два-три раза. Гидраты окислов металлов выделяются из азотнокислых растворов осаждением аммиаком, не содержащим  $\text{CO}_2$ . После растворения в азотной кислоте кислотность раствора доводится до 0.3—0.4 н., раствор нагревается до 60—70°, добавлением около 50 мл 10%-й щавелевой кислоты осаждаются оксалаты тория и редких земель. В случае более высокой концентрации минеральной кислоты к раствору добавляется небольшое количество кристаллической щавелевой кислоты. Раствор с осадком оставляется на ночь. В фильтрате разрушают органические соединения, а уран осаждают аммиаком, не содержащим  $\text{CO}_2$ , вместе с полуторными окислами.

Полученный осадок отфильтровывают и затем растворяют в разбавленной азотной кислоте, уран отделяется от полуторных окислов с помощью аммиака и углекислого аммония.

Из фильтрата после удаления  $\text{CO}_2$  уран осаждается аммиаком, не содержащим  $\text{CO}_2$ , в виде диураната аммония. Определяется уран взвешиванием прокаленного осадка  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Ввиду сравнительно малого содержания тория в уранинитах его определение обычно проводится косвенно по ThX. При весовых определениях необходимо производить его выделение из больших навесок и обязательно определять процент выхода. В качестве индикатора служит  $\text{UX}_1$ , содержащийся в самом минерале. Навеска минерала обрабатывается смесью азотной и плавиковой кислот. После выпаривания досуха осадок обрабатывается азотной кислотой, прибавляется 50 мл воды для понижения кислотности раствора до 0.1—0.2 н., к раствору добавляется 50 мл 10%-й щавелевой кислоты. Раствор нагревается до кипения, к нему прибавляется 10 мг

кальция в качестве носителя для тория, и раствор с осадком оставляется на ночь. Затем осадок отфильтровывается, промывается разбавленной щавелевой кислотой и прокаливается. Прокаленный осадок растворяется в 1 н. HCl, и производится определение тория.

О п р е д е л е н и е UIV и UVI в у р а н и н и т е. Навеска минерала обрабатывается плавиковой кислотой. После разложения минерала осадок, содержащий фториды редких земель, тория и четырехвалентного урана, отфильтровывается и промывается плавиковой кислотой (1 : 1). В фильтрате находится шестивалентный уран.

Осадок прокаливается, растворяется в крепкой азотной кислоте и после разбавления до соответствующей кислотности (стр. 167) подвергается электролизу для выделения свинца.

В растворе после электролиза выделяются аммиаком, лишенным углекислоты, гидроокиси, которые отфильтровываются и промываются. Далее определение урана проводится так же, как описано ранее в анализе уранинита.

В фильтрате после отделения фторидов удаляется плавиковая кислота, и уран определяется обычным способом.

А н а л и з м о н а ц и т а (с х е м а II). Навеска монацита в 0.5 г разлагается смесью серной и плавиковой кислот. В качестве индикатора на торий добавляется UX<sub>1</sub>. После разложения минерала и удаления плавиковой кислоты выпариванием до появления паров серной кислоты содержимое платиновой чашки переносится в стакан с холодной водой, добавляется 15 мл концентрированной серной кислоты, после чего раствор с осадком оставляется на ночь. Осадок PbSO<sub>4</sub> отфильтровывается или центрифугируется и промывается слабым раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В фильтрате торий осаждается в виде гидроокиси аммиаком без CO<sub>2</sub>. Осадок гидроокисей промывается до отрицательной реакции на ион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и растворяется в разбавленной азотной кислоте. Раствор нагревают до 60—70°, производят осаждение тория и редких земель добавлением 50 мл 10%-й H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Раствор с осадком оставляют на ночь. Затем осадок центрифугируют, промывают слабым раствором щавелевой кислоты, растворяют в азотной кислоте. В полученном растворе производят разделение тория и редких земель в виде перекисных соединений следующим образом. Раствор нейтрализуется аммиаком по метил-оранжу, добавляется 10 г азотнокислого аммония, объем доводится до 100 мл, добавлением 20 мл 3%-й перекиси водорода осаждаются перекисные соединения тория. Для лучшего отделения от цериевой группы эту операцию повторяют дважды. Полученный осадок промывается 2%-м раствором азотнокислого

СХЕМА II

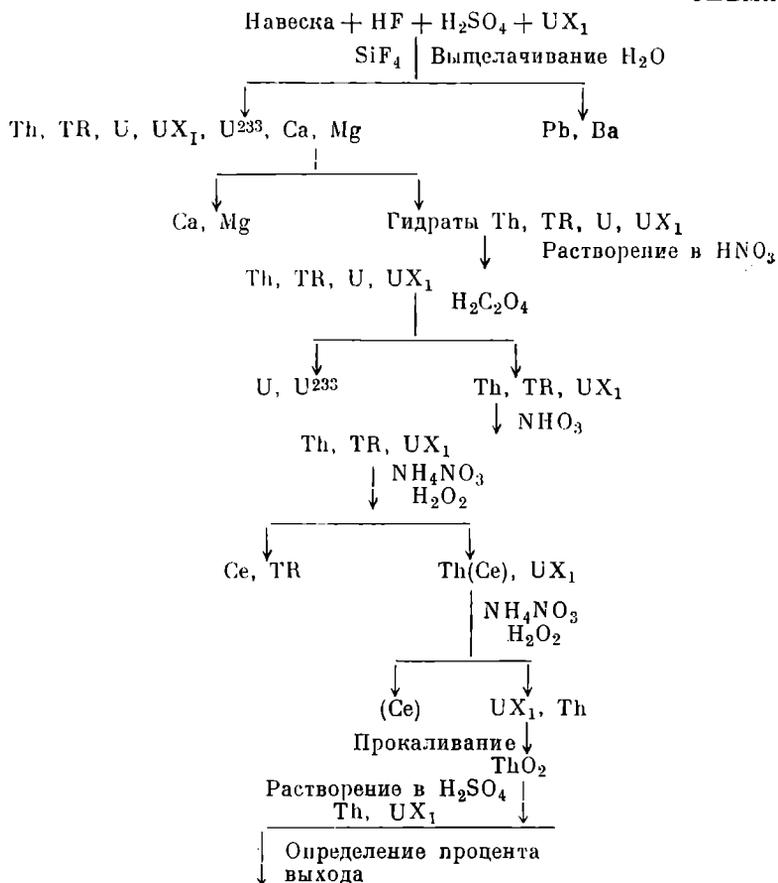


Схема анализа монацита на торий.

аммония и прокаливается. После взвешивания осадок растворяют в концентрированной серной кислоте, полученный раствор измеряют в жидкостной кювете для определения процента выделения  $UX_1$ , служащего индикатором при определении тория.

**Определение урана.** Содержание урана в монаците очень мало, поэтому наиболее точным является радиографическое определение его по Ra. При весовом или полярографическом определении урана выделение его производится в присутствии радиоактивного индикатора  $U^{233}$ .

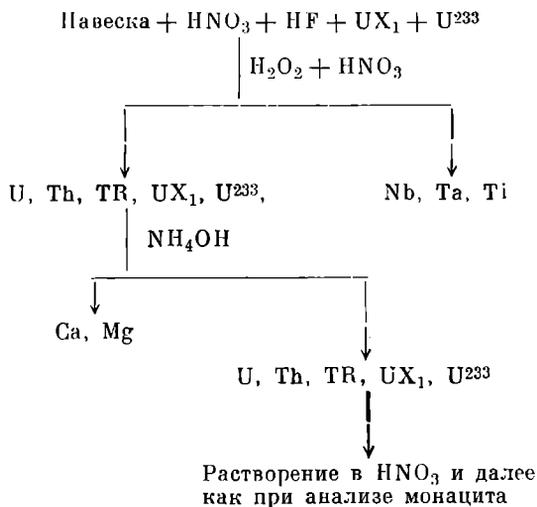
Выделение урана производится из фильтрата после отделения тория и редких земель щавелевой кислотой и разру-

шения органических соединений. В качестве носителя применяются соли железа в количестве 10 мг.

Полуторные окислы осаждаются аммиаком, не содержащим  $\text{CO}_2$ . Из полученного осадка уран переводится в раствор в виде углекислого комплекса посредством добавления углекислого аммония в аммиачной среде. Эта операция повторяется 2—3 раза. После разрушения углекислых солей раствор переносится на мишень и определяется процент выхода по активности урана 233. Затем производится полярографическое определение урана.

**А н а л и з в и и к и т а** (ниоботанталат) (схема III). Навеска минерала обрабатывается плавиковой кислотой до полного разложения минерала. Плавиковая кислота удаляется выпариванием с азотной кислотой. Содержимое платиновой чашки переносится в стакан, объем раствора доводится до 300—400 мл, добавляется 20 мл концентрированной азотной кислоты, и раствор кипятится в течение 15 мин. Выпавшие в осадок земельные кислоты отфильтровываются, осадок промывается слабой азотной кислотой (1—2%). Уран определяется весовым методом. Торий — в зависимости от его содержания — весовым или радиохимическим по ThX.

## СХЕМА III



В случае малых количеств Th его определяют колориметрическим методом с отделением редкоземельных элементов.

Схема анализа виикита и других минералов из группы ниоботанталатов.

О п р е д е л е н и е у р а н а в м е т е о р и т а х. Навеска образца железного метеорита от 8 до 18 г растворяется в разбавленной азотной кислоте. Подготовка образца для анализа описана на стр. 171. Нерастворимый остаток отфильтровывается и обрабатывается соляной кислотой. После выпаривания досуха остаток растворяют в азотной кислоте и присоединяют к основному раствору. Объем раствора доводится до 75 мл, прибавляется 50 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , уран экстрагируется 5 раз равными объемами диэтилового эфира. Постоянство кислотности поддерживается прибавлением 10 мл концентрированной азотной кислоты после каждой экстракции. Для удаления следов железа, частично попадающих в эфирный слой, объединенные эфирные фракции встряхиваются с 50 мл азотной кислоты, содержащей 25 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Во избежание потерь на этой стадии уран, частично перешедший в азотнокислый раствор, дважды экстрагируется равными объемами эфира, и эфирный раствор присоединяется к основному количеству.

Весь эфир выпаривается над 300 мл воды, содержащей 10—15 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Объем раствора доводится до 40 мл, производится окончательная очистка урана 5-кратным экстрагированием урана равными объемами эфира. Постоянство кислотности поддерживается прибавлением 5 мл концентрированной азотной кислоты после каждой экстракции. Эфирный слой выпаривается над 50—70 мл дважды перегнанной дистиллированной воды.

При активационном определении урана раствор наносится на платиновую мишень. Для люминесцентного определения урана раствор переводится в платиновый тигель и выпаривается почти досуха. Для получения 0.2 г фтористого натрия прибавляется соответствующее количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и HF. Высушенный осадок проплавляется, растирается в кварцевой ступке, из порошка фтористого натрия приготавливается серия перлов (от 20 до 30), интенсивность свечения которых в ультрафиолетовом свете измеряется на люминесцентном фотометре.

Для анализа каменных метеоритов берется тонко растертая навеска около 1 г и обрабатывается смесью плавиковой и азотной кислот.

После удаления HF многократным выпариванием с концентрированной азотной кислотой остаток переводится в стакан и растворяется в разбавленной азотной кислоте. Нерастворимый осадок сплавляется с  $\text{KHSO}_4$ , плав отдельно растворяется в разбавленной азотной кислоте, затем осаждаются гидраты окислов аммиаком, не содержащим  $\text{CO}_2$ , промываются до отрицательной реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$ , растворяются в  $\text{HNO}_3$  и прибавляются к основному раствору. Дальнейшее выделение урана

с помощью эфирной экстракции производится по вышеописанному методу с соответствующим уменьшением объемов растворов и количества применяемых реактивов.

Метод выделения урана из метеоритов проверялся с помощью  $U^{233}$  в качестве индикатора. Результаты опытов показали, что выход урана составлял практически 100%. При определении урана как в каменных, так и в железных метеоритах необходимо проведение специальной очистки реактивов и посуды от возможного загрязнения ураном.

### Методы анализа свинца

В настоящее время имеется большое число разнообразных методов определения свинца.

Здесь мы укажем лишь те методы, которые являются наиболее пригодными для анализа малых количеств свинца при решении радиогеологических проблем.

Обычно методы выделения свинца обязательно связаны с разложением пробы, которое производится либо кислотамп, либо сплавлением с содой, щелочами, бисульфатом, персульфатом или же комбинацией этих плавней (Гиллебранд, Сендел, 1935; Книпович, Морачевский, 1956; Пономарев, 1955; Старик, 1936а). Так как при определении геологического возраста свинцовым методом часто является существенным выделение малых количеств свинца, то с этой целью были разработаны специальные методы, основанные на соосаждении малых количеств свинца, с сульфидом серебра (Hevesy, Hobby, 1931, 1932), с сульфатом бария (Старик, Сегель, 1933, 1937), с хроматом бария (И. Е. Старик, 1955б; Ф. Е. Старик, 1943). Значительно более простой метод выделения предложен Ф. Е. Старик (1955), по которому в качестве носителя использованы фториды редких земель и кальция.

Наряду с методами, основанными на соосаждении свинца с носителями, в настоящее время применяются методы выделения без носителей, к числу которых принадлежат электрохимический, экстракционный и пирохимический.

Ряд исследователей изучил выделение малых количеств свинца электролизом (Старик, Сегель, 1933; Сендел, 1949; Шмидт, 1950). При этом потери свинца достигают 50% и более. Добавление при электролизе солей меди и аммония, нагревание, перемешивание и так далее существенно не разрешают проблемы выделения таких малых количеств, как  $10^{-6}$  г свинца. Минимальными количествами свинца, которые можно количественно выделить электролизом, являются доли миллиграмма (Cimmerman, Ariel, 1956).

Экстракционные методы, по-видимому, являются более совершенными при выделении свинца из раствора.\* Из этих методов наибольший интерес представляет экстракция дитизоном и реагентом Вилларда и Смита (Kalmann, 1951). Этим реагентом является 20%-й раствор HCl в *n*-бутиловом спирте (Willard, Smith, 1922). С помощью этого метода экстракции достигается хорошее отделение свинца от висмута. Широкое распространение получило в последнее время извлечение свинца дитизоном.

При экстракции свинца из растворов, содержащих цианистый калий, цитрат и гидроксилламин, в слабощелочной среде с дитизоном реагируют лишь Pb, Bi и Tl. При соблюдении соответствующих условий свинец можно отделить и от этих сопутствующих элементов.

Выделение свинца из бедных свинцом природных образований, например пород и метеоритов, представляет весьма сложную задачу прежде всего в связи с возможными загрязнениями свинцом из реактивов, посуды, воздуха и т. д. Например, для выделения свинца из 10 г породы необходимо затратить около 2 кг различных реактивов (Tilton et al., 1955; Tilton, 1951). Если учесть, что иногда необходимо брать 100–200 г породы, то при этом приходится иметь дело с очень большим количеством реактивов. Для исключения влияния постороннего свинца, особенно для целей масс-спектрометрического анализа, некоторые авторы стремились принять максимум предосторожностей, но, как показал опыт (Tilton, 1951; Старик, Сегель, 1937), должную очистку трудно осуществить.

В связи с этим встал вопрос о методе выделения свинца, основанном на применении очень малого количества реактивов и кратковременных химических процедурах. Таким методом является метод, основанный на возгонке свинца.

Метод возгонки различных металлов с целью их очистки широко применяется в технике и научных исследованиях. Особенно большое распространение этот метод получил при очистке сплавов, из которых свинец можно количественно выделить возгонкой в вакууме (Пазухин, Фишер, 1956; Schuhknecht, Böttger, 1933; Tamman, 1920; Tiede, Birnbräuer, 1914; Tiede, Fischer, 1911). Многие исследователи использовали метод возгонки для получения чистых препаратов радиоактивного свинца. Так, например, Никитин и Полесицкий (1941) показали, что при возгонке свинца в токе хлора при температурах порядка 700° свинец можно отделить от различных при-

---

\* Библиография по этому вопросу довольно полно представлена в сводных работах Кузнецова (1954), Вдовенко и Лазарева (1959).

месяц. Некоторые исследователи (Philbrick, Holmyard, 1949; Schültze, Müller, 1930) изучали вопрос о том, в какой форме возгоняется свинец в токе водорода, и пришли к выводу, что свинец возгоняется в виде металла. Гидрид свинца образуется только при действии на него водорода *in statu nascendi* (Paneth, Norring, 1920; Херд, 1955).

Тамманн и Дрейер (Tammann, Dreyer, 1930) производили дистилляцию цинковых и свинцовых руд, которые предварительно смешивались с порошком железа и олова. Олово использовалось как восстановитель. Эти эксперименты носили качественный характер и были, по-видимому, первой попыткой выделять свинец из природных образований путем возгонки.

Отенман (Ottenmann, 1941) применил метод возгонки в вакууме для выделения Bi и Pb из гранитов. Элементы в выделенном концентрате определялись спектроскопически.

Указания на возгонку свинца в токе азота из метеоритов имеются у Эдвардса и Юри (Edwards, Urey, 1955). Эти авторы считают, что при добавлении к силикатам KCl и нагревании смеси при 1200—1400° можно полностью возгонять свинец.

Йорданов и Кочева (1956) производили количественную возгонку свинца из ортита. Они смешивали минерал со спектрально чистым углем в пропорции 1 : 1 и производили возгонку в вакууме (1—2 мм рт. ст.) при температуре 1100°. Авторы считают возможным распространить этот метод на выделение свинца из любых минералов и пород.

Имеется работа Рабиновича с сотрудниками (1956) по возгонке свинца из гранитов.

С 1954 г. этот метод разрабатывался и детально изучался Соботовичем. В настоящее время метод возгонки можно считать наиболее удобным и надежным для выделения малых количеств свинца из любых природных образований. Большим преимуществом этого метода является то, что в ходе анализа применяется минимальное количество реактивов и тем самым сильно снижается загрязнение образца посторонним свинцом. При определении малых количеств свинца серьезным затруднением является неполнота его выделения из анализируемых образцов, и даже наиболее разработанные и усовершенствованные методы не позволяют гарантировать стопроцентное его выделение. Поэтому при определении малых количеств свинца Хевеши и автор данной книги (Hevesy, Hobby, 1931, 1932; Старик, Сегель, 1933) независимо и одновременно предложили применить радиоактивные индикаторы для определения процента выделения. Идея этого метода заключалась в том, что осуществить полное, стопроцентное выделение свинца во всех случаях невозможно, но если знать точно процент вы-

деления, то можно вычислить истинное содержание свинца в образце. Впоследствии этот метод получил название метода изотопного разбавления и нашел широкое распространение во всех разделах аналитической химии. При определении возраста метод изотопного разбавления оказался очень существенным для определения свинца, аргона, малых количеств урана и многих других элементов.

Применение метода изотопного разбавления требует полного смешения в пробе интересующего нас изотопа с индикатором. В настоящее время можно считать доказанной полную смешиваемость изотопов в растворах и расплавах. Поэтому путем плавления или растворения минералов или пород достигается смешиваемость содержащихся в них изотопов свинца с прибавляемым индикатором свинца — RaD или ThB. Вследствие неделимости изотопов при химических операциях по данным начальной и конечной активности RaD можно судить о процессе извлечения свинца из породы. Количество прибавляемого RaD порядка  $10^{-10}$ — $10^{-12}$  г, и, таким образом, оно не может сказаться на точности определения свинца, содержание которого в породах не менее  $10^{-6}$ — $10^7$  г/г.

RaD может быть измерен по  $\beta$ -излучению RaE или по  $\alpha$ -излучению RaF. Измерение по RaE производится на счетчике Гейгера, эффективность которого для RaE предварительно определяется с помощью эталона.

Измерения RaD можно производить в жидкостной кювете с помощью  $\beta$ -счетчика по кривой нарастания  $\beta$ -излучения RaE (продукт распада RaD). Обычно происходит частичное осаждение RaE с выделенным осадком Pb+RaD, что значительно сокращает длительность определения.

Для определения активности RaE, находящегося в радиоактивном равновесии с данным количеством RaD, нет необходимости ждать наступления равновесия (около 50 дней). Достаточно произвести несколько измерений через промежутки времени, равные периоду полураспада RaE (5 дней), и тогда количество RaE, отвечающее равновесию с RaD, определяется по простой формуле:

$$a_{\infty} = 2a_2 - a_1, \quad (5)$$

где  $a_{\infty}$  — активность RaE, отвечающая равновесию с RaD;  $a_1$  — начальная активность;  $a_2$  — активность RaE спустя 5 дней после первого измерения.

Способ изготовления эталона заключается в том, что в момент времени  $t=0$  известное количество Rn вводится в стеклянную ампулу, которая запаивается. Радон тут же измеряется сравнением его  $\gamma$ -активности с активностью эталона Ra. В опре-

деленный момент времени  $t$  ампула разбивается и образовавшийся из радона  $\text{RaD}$  растворяется кипячением в азотной кислоте, содержащей неактивные  $\text{Pb}$  и  $\text{Bi}$ . Число образовавшихся атомов  $\text{RaD}$  к моменту времени  $t_1$  будет:

$$N_{\text{RaD}}(t_1) = \frac{\lambda_{\text{Rn}}}{\lambda_{\text{RaD}} - \lambda_{\text{Rn}}} \cdot \text{Rn} \cdot \frac{T_{\text{Rn}}}{T_{\text{Ra}}} \cdot \frac{N}{A_{\text{Ra}}} (e^{-\lambda_{\text{Rn}} t_1} - e^{-\lambda_{\text{RaD}} t_1}), \quad (6)$$

где  $N_{\text{RaD}}$  — число образовавшихся атомов;  $A_{\text{Ra}}$  — атомная масса  $\text{Ra}$ ;  $N$  — число Авогадро;  $t_1$  — время накопления  $\text{RaD}$ .

Измерения  $\text{RaD}$  в растворах производятся на счетчиках Гейгера. Эффективность счетчика не зависит от химического состава раствора, а только от его плотности.

Можно производить измерения  $\text{RaF}$  и для этого воспользоваться методом двойной эмульсии (Picciotto, 1950), удобным для измерения радиоэлементов  $\alpha$ -излучателей в маленьких объемах растворов, порядка  $10^{-3}$  мл. Так как период полураспада  $\text{Po}$  велик (140 дней) и нет возможности ждать наступления радиоактивного равновесия, то в определенный момент времени извлекается  $\text{Po}$  из раствора и производится его накопление из  $\text{RaD}$  в течение известного промежутка времени.

При длительности химического анализа, не превышающей 2—3 дней, можно использовать в качестве индикатора радиоактивный изотоп свинца  $\text{ThB}$  (период полураспада 10.6 часа). В этом случае равновесие практически достигается через 3—4 часа; и простым сравнением с эталоном, куда было введено точно такое же количество  $\text{ThB}$ , как и в анализируемую пробу, учитывается процент выделения свинца.

Метод радиоактивных индикаторов позволяет избежать основной ошибки в определении свинца — неполноты его выделения. Все же следует отметить, что более полное извлечение свинца уменьшает ошибку в его определении и с применением радиоактивного индикатора.

#### Химические методы выделения свинца

В этом разделе приводятся некоторые методы химического извлечения свинца из пород с применением индикаторов. Вначале мы изложим методы, основанные на соосаждении солей свинца с добавляемыми носителями.

Метод Хевеши и Гобби. Разложение породы производится смесью  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  в платиновой чашке до полного удаления  $\text{SiO}_2$ . После удаления кремнекислоты к остатку прибавляются раствор  $\text{RaD}$  известной активности и 1 л дистиллированной воды. Элементы 2-й аналитической группы при этом преимущественно остаются в осадке и вслед-

ствие изоморфности их сернокислых солей и свинца удерживают большую часть последнего. Осадок отфильтровывается, сплавляется в платиновом тигле со смесью карбонатов натрия и калия и переводится обычным путем в уксуснокислое соединение. Таким образом, получаются два раствора, к которым добавляется в качестве носителя сернокислое серебро (1 мг на 100 мл раствора). Осаждение серебра сероводородом начинается при кипении раствора и заканчивается на холоду. Полученный осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ , содержащий свинец, растворяется в крепкой  $\text{HNO}_3$ .

Раствор, содержащий сульфаты, образующиеся благодаря окислению сульфидов, выпаривается досуха, а затем сухой остаток растворяется в 20 мл 0.0001 н.  $\text{HNO}_3$ . Окончательное выделение свинца производится путем электролиза раствора в присутствии мочевины при напряжении 2 в в течение 20 мин. Анодом служит платиновая проволока диаметром 0.6 мм.

Применение этого метода для выделения свинца из слабо-радиоактивных минералов сложного состава, а также из некоторых пород встречает затруднения, так как не удается перевести в раствор минерал так, чтобы произошло полное смешение радиоактивного индикатора со свинцом из образца.

Метод Старика основан на соосаждении свинца с сернокислым барием и последующим отделением элементов, мешающих определению свинца. В таком виде метод позволяет выделять свинец из минералов и пород любого состава. В качестве примера приводим ход определения свинца из наиболее сложных минералов группы ниоботанталатов, а также из некоторых видов пород.

Выделение свинца из минералов группы ниоботанталатов производится по приводимой схеме IV.

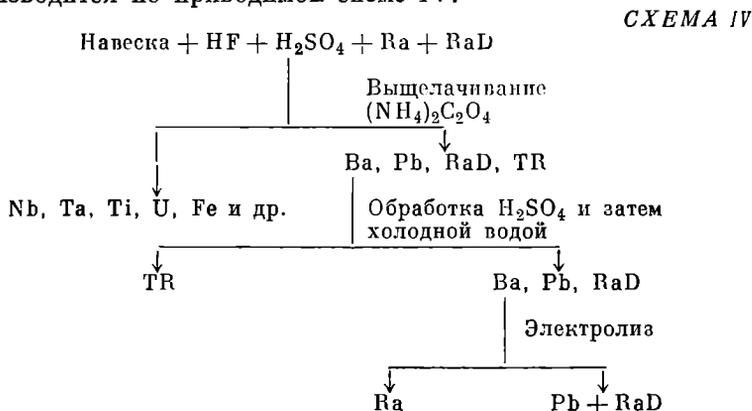


Схема выделения свинца из минералов группы ниоботанталатов.

Навеска минерала, к которой добавляется соль бария и RaD, обрабатывается плавиковой и серной кислотами. При этом образуется сернокислый барий, с которым осаждается свинец. Последующее отделение элементов, мешающих определению свинца, производится следующим образом. В первую очередь удаляются соединения ниобия, тантала, титана путем обработки сернокислых солей насыщенным раствором щавелевокислого аммония. В осадке остаются сернокислые барий, свинец и редкие земли. Осадок обрабатывается серной кислотой, которая затем выпаривается почти досуха, и редкие земли удаляются обработкой холодной водой. В осадке остаются только сернокислые соли бария и свинца, которые можно разделить электролизом.

Разложение минерала можно также произвести путем сплавления с  $\text{KHSO}_4$ . В этом случае кремневая кислота удаляется плавиковой кислотой после выщелачивания сплава.

Изучение условий соосаждения RaD с  $\text{BaSO}_4$  показало, что в слабосолянокислом растворе происходит полное соосаждение свинца с сернокислым барием (табл. 49).

Наиболее удобной средой для соосаждения свинца с сернокислым барием является 0.06 н. HCl. Для разделения сернокислого бария и свинца было испытано несколько способов. Обычный метод переведения сульфатов путем сплавления или кипячения с карбонатом натрия не приводит к благоприятным результатам. Попытки разделить свинец и барий непосредственно электролизом также не привели к положительным результатам. Следует отметить, что в случае чистого сульфата свинца без бария применение электролиза не встречает затруднений. Эта методика будет описана далее.

Применение уксуснокислого аммония в качестве растворителя для сернокислого свинца из осадка, состоящего из  $\text{BaSO}_4 + \text{PbSO}_4$ , также не приводит к количественным результатам. Хорошее разделение бария и свинца осуществляется путем электролиза сернокислых солей бария и свинца в растворе азотнокислого уранила. В этом случае происходит почти стопроцентное выделение свинца. Электролиз производится при силе тока 2—3 мА, напряжении 2 в, температуре 60—70°,

Таблица 49

Соосаждение свинца с сернокислым барием при различных кислотностях (Старк, 1938)

Нормальность кислот	Соосаждение свинца, %		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.03	—	—	100
0.06	100	—	—
0.25	100	92.0	—
0.50	82.6	90.4	—
1.0	80.0	82.0	—
2.0	71.0	57.0	100
3.0	49.0	—	—

без применения вращающегося катода. Анодом служит платиновая чашка, диаметр которой составляет 70—80 мм, а количество раствора 30 мл. В качестве катода применяется платиновая спираль. Продолжительность электролиза около 3—4 час.

Для выделения свинца сульфатным методом из гранитов и других пород наиболее удачным методом переведения в раствор является сплавление со смесью  $5 \text{KHF}_2 + 2 \text{KHSO}_4$ . Применение для разложения плавиковой кислоты встречает ряд неудобств, так как разложение занимает очень много времени; кроме того, при этом даже при большой чистоте реактивов увеличивается ошибка в определении свинца. Метод разложения гранита путем сплавления с углекислыми щелочами также имеет недостатки, основными из которых являются: трудность очистки углекислых щелочей от свинца и неполнота его выделения.

Особое внимание при выработке тех или иных методов следовало обратить на условия смешиваемости  $\text{RaD}$  со свинцом из минерала или породы. Произведенные с этой целью работы показали, что при различных способах переведения в раствор достигается полная смешиваемость изотопов. Определение свинца в монаците было произведено четырьмя различными способами, отличающимися условиями переведения в раствор и порядком прибавления  $\text{RaD}$  и  $\text{BaCl}_2$  (Старик, 1938).

*Способ 1-й.* Навеска хорошо растертого порошка монацита помещалась в платиновую чашку, смачивалась водой и разлагалась при нагревании 2 мл крепкой серной кислоты. После разложения минерала добавлялись 1 мл  $\text{RaD}$  и 0.85 мл 0.1 н.  $\text{BaCl}_2$ , раствор выпаривался на плитке почти досуха, остаток обрабатывался холодной водой для удаления редких земель. После фильтрования и промывания холодной водой осадок  $\text{BaSO}_4 + \text{PbSO}_4$  растворялся в очищенном азотнокислом уране [9 г  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  на 25 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ]. После электролиза чашка, служившая анодом, тщательно промывалась дистиллированной водой. Выделившийся на платиновой чашке  $\text{PbO}_2$  растворялся в 0.1 н.  $\text{HNO}_3$  с несколькими каплями перекиси водорода и переводился на чашечку Петри. Измерения активности полученного осадка производились на электрометре, и этим определялся процент выхода. Затем свинец переносился в бюкс, куда добавлялось определенное количество смеси  $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$ , необходимой для полярографического определения свинца.

Среднее содержание свинца в 1-й пробе составило  $7.02 \cdot 10^{-3}$  г на 1 г минерала.

*Способ 2-й.* Навеска монацита разлагалась в платиновой чашке плавиковой кислотой при нагревании. После разложе-

ния минерала добавлялось 0.85 мл 0.1 н.  $\text{BaCl}_2$ , 1 мл эталонного раствора  $\text{RaD}$  и 1 мл крепкой серной кислоты. Затем раствор выпаривался до появления паров серной кислоты, сухой остаток смывался 100 мл холодной воды в стакан. Серноокислый барий отстаивался в течение 12 час. для лучшего отделения его от редких земель и отфильтровывался. Дальнейшее определение свинца производилось так же, как и в предыдущем случае. Среднее содержание в монаците по двум пробам  $7.02 \cdot 10^{-3}$  г/г.

*Способ 3-й.* Навеска монацита сплавлялась с осадком сернокислого бария, с которым предварительно был соосажден  $\text{RaD}$ . В качестве плавня был взят  $\text{KHSO}_4$ . После плавления сплав выщелачивался холодной водой, осадок отфильтровывался и обрабатывался холодной водой. В дальнейшем определение свинца производилось, как и в предыдущих случаях. Среднее содержание свинца составило  $7.04 \cdot 10^{-3}$  г/г.

*Способ 4-й.* Этот способ отличается от первого лишь тем, что  $\text{RaD}$  добавляется в чашку с минералом до его разложения серной кислотой. Среднее содержание свинца —  $7.08 \cdot 10^{-3}$  г/г.

Таким образом, этими опытами была доказана полная смешиваемость изотопов свинца при анализе монацитов. Результаты, полученные четырьмя различными способами, отличаются друг от друга менее чем на 1%, в то время как точность полярографического определения свинца составляет  $\pm 2\%$ .

Основным вопросом, требующим всестороннего рассмотрения при химическом количественном выделении свинца, является возможность загрязнения свинцом, содержащимся в реактивах или атмосфере. В случае анализа образцов, содержащих более  $10^{-4}$  г/г свинца, эта опасность не столь велика, но в случае анализа образцов, содержащих  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  г/г свинца, фактор загрязнения посторонним свинцом становится весьма существенным и часто приводящим к невозможности выполнения анализа. Поэтому все реактивы, требующиеся для анализа, необходимо проверить на содержание свинца и очистить от его следов. Так, например, продажная плавиковая кислота обычно содержит не менее чем  $5 \cdot 10^{-6}$  г свинца в 1 мл. Двукратным добавлением 10%-го раствора хлорида стронция к  $\text{HF}$  и отфильтрованием осадка, а затем двукратной перегонкой удается снизить содержание свинца до  $1 \cdot 10^{-8}$  г/мл. Серная, азотная, хлорная и соляная кислоты и раствор аммиака очищаются перегонкой в кварцевом аппарате с отбором средней фракции. Обычное содержание свинца в продажных кислотах марки ХЧ составляет  $1$ — $5 \cdot 10^{-8}$  г/мл. Перегонкой их можно очистить до содержания свинца в  $1$ — $5 \cdot 10^{-9}$  г/мл.

Однако, несмотря на такую очистку, при выделении 10 мкг свинца из породы с абсолютным содержанием свинца в  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  г/г 1–3 мкг свинца может привноситься из реактивов, посуды, воздуха и т. д. Поэтому свинец, привносимый из реактивов и атмосферы, необходимо учитывать параллельными холостыми опытами.

Далее мы приводим наиболее эффективные схемы химического анализа на свинец в наиболее сложных природных образованиях без добавления носителя, по которым выполнялся анализ в лаборатории автора.

**М о н а ц и т** (химический состав  $\text{Ge}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{PO}_4''$ ,  $\text{SO}_4''$ ). Свинец выделяется в виде сульфата без носителя, осадок растворяется в ацетате аммония, и свинец извлекается дитизоном (схема V) (см. также раздел «Определение свинца»).

СХЕМА V

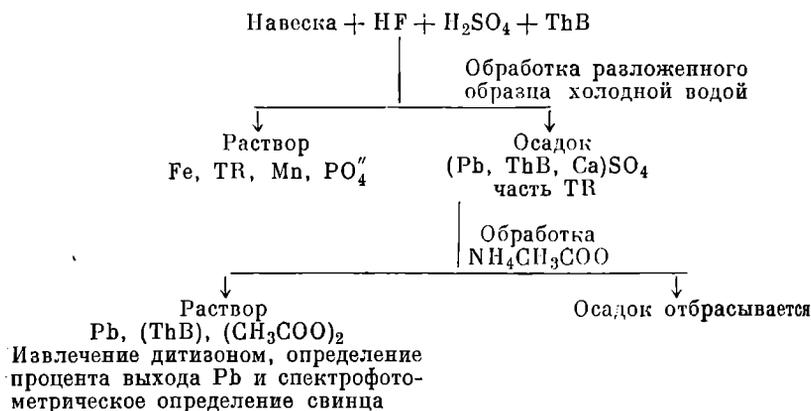


Схема выделения свинца из монацита.

В случае монацита можно и не добавлять лантан в качестве носителя, так как там присутствует достаточное количество редких земель. Анализ проводится по схеме VI.

СХЕМА VI

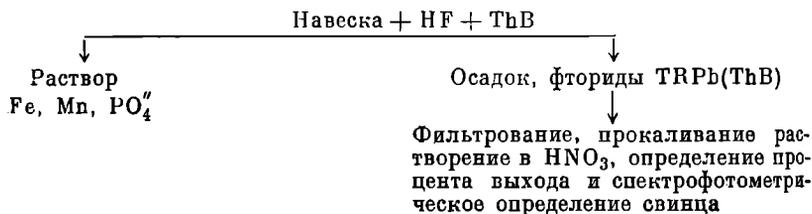


Схема выделения свинца из колумбита.

В последнее время применяется метод перевода монацита в раствор путем его растворения в фосфорной кислоте. Этот метод является наиболее эффективным. В случае, если остается нерастворимый остаток силикатов (минерал недостаточно чисто отобран), то этот остаток можно перевести в раствор обычными методами (сплавлением со щелочами или содой) и добавить к основному раствору. Выделение свинца из раствора можно производить экстракцией дитизоном. Выход достигает 95—100%. При применении метода растворения минерала фосфорной кислотой возникает затруднение при экстракции свинца из полученного раствора, содержащего фосфат-ионы.

Следует отметить, что выделение свинца по схемам V, VI происходит неполное. Выход обычно составляет от 50 до 80%.

**К о л у м б и т** [химический состав  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ ]. Схема выделения свинца из колумбита аналогична методу выделения свинца из монацита (схема VI) с тем отличием, что необходимо вводить в качестве носителя лантан. Процент выделения свинца достигает 80%.

**Ц и р к о н** (химический состав  $\text{ZrSiO}_4$ ). *Способ 1-й* совершенно аналогичен выделению свинца из колумбита.

*Способ 2-й* заключается в сплавлении циркона с бурой (1:10) и растворении в слабой азотной кислоте. Минерал полностью переводится в раствор, из которого свинец легко извлекается экстракцией с дитизоном (см. «Определение свинца») (Tilton et al., 1957).

**Г р а н и т**. *Способ 1-й*. Выделение свинца можно производить по методу, предложенному Сенделом (1949), но с применением радиоактивного индикатора.

Навеска гранита около 0.2 г, измельченная до диаметра зерна менее 0.1 мм, помещается в платиновую чашку, куда добавляется 1 мл раствора  $\text{ThV}$ , 1 мл 70%-й хлорной кислоты и 5 мл концентрированной плавиковой кислоты. Смесь медленно выпаривается при помешивании платиновой проволочкой. Затем нагрев увеличивается до удаления избытка хлорной кислоты. Добавляется 2—3 мл воды и 0.5 мл  $\text{HClO}_4$ , опять смесь выпаривается досуха, до удаления следов  $\text{HClO}_4$ . К остатку добавляется 2 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и 5 мл воды, при нагревании переводится в раствор все, что может раствориться. Затем добавляется 5 мл цитрата аммония, аммиак (концентрированный раствор) до щелочной реакции и избыток его в 0.3 мл. Раствор отфильтровывается (раствор 1). Осадок промывается на фильтре 3—4 раза малыми порциями (1 мл) раствора воды + 1 капля аммиака + 1 капля цитрата аммония. Фильтр сжигается, проводится сплавление с 0.2 г соды. Сплав разлагается

водой и отфильтровывается (раствор 2). Осадок промывается и вновь обрабатывается  $\text{HF} + \text{HClO}_4$ . Таким образом получается 3 раствора, которые сливаются вместе. Свинец извлекается дитизионом.

*Способ 2-й.* Навеска гранита, смешанная с  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{ThB}$ , спекается в платиновом тигле с десятикратным количеством фтористого аммония. Спекание проводится до прекращения выделения аммонийных солей. Спек извлекается и выщелачивается водой, фильтруется и добавляется  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислотности раствора 0.1 н., раствор кипятится в течение 30—40 мин. или оставляется на ночь; затем осадок отфильтровывается и промывается на фильтре 2%-й серной кислотой. Смесь сульфатов подвергают электролизу в растворе уранилнитрата так, как это было описано выше.

Из изложенного видно, что химические методы выделения свинца чрезвычайно трудоемки и требуют большого числа операций. При этом выделяемый свинец в значительной степени загрязняется посторонним свинцом, что для целей точного анализа совершенно недопустимо.

### Прохимический метод выделения свинца

В настоящее время установлено, что в токе водорода при 1000—1200° возгораются следующие металлы: Mg, Al, Si, Ca, Mn, Ti, Zn, Bi, Sn, Pb и др. (Старик, Соботович, 1956); в токе азота: Ge, Zn, Pb, Na, K, Ag и др. (Edwards, Urey, 1955); в вакууме: Pb, Bi, Tl, Sb, Sn, Zn, Ge и др. (Birnbräuer, Tiede, 1914).

В различных газовых средах, например в токе хлора и хлористого водорода, ряд элементов образует летучие соединения хлоридов, в токе кислорода некоторые элементы, такие, как Mo, Re, Os, образуют летучие окислы и т. д.

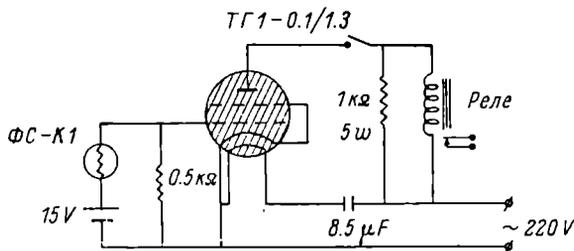
Возгонку можно проводить либо в вакууме, либо в токе инертного газа. В последнем случае равновесное давление паров постоянно смещается в направлении дальнейшего образования паров. В вакууме возгонка будет тем более полной, чем больше перепад давления между давлением насыщенных паров и созданным вакуумом. Оба пути принципиально дают одинаковый результат. Применение газовой атмосферы значительно упрощает аппаратуру, но при работе с вакуумом процесс отгонки протекает значительно быстрее.

Попытки применить метод возгонки для определения свинца в природных образованиях начались 20—30 лет назад (Schubknecht, Böttger, 1933; Tammann, Dreyer, 1930; Töpelmann 1939). Целая серия работ относится к 40—50-м годам (Ottenmann,

1941; Йорданов, Кочева, 1956; Старик, Соботович, 1956; Новиков, Чайкина, 1955).

Соботович (1959б) применил для пирохимического анализа установку, которая состоит из высокотемпературной печи, трансформатора, терморегулятора, реакционного сосуда и источников газовой атмосферы.

Так как пирохимические методы предусматривают работу с высокими температурами, необходимо выбрать соответствующие нагреватели и соответствующий материал, из которого можно было бы изготовить реакционный сосуд. Наиболее удобными нагревателями оказались силитовые стержни.



Фиг. 37. Радиотехническая схема терморегулятора.

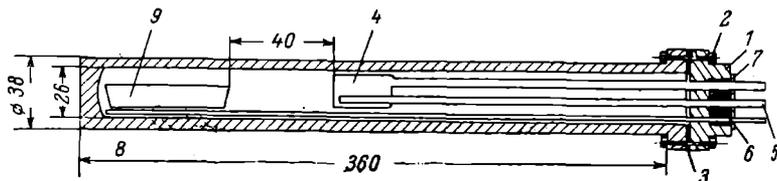
Печь, состоящая из шести силитовых стержней, способна создать температуру в рабочем пространстве 1—1.5 л до  $1450^{\circ}$  в сравнительно короткое время (40—60 мин).

Для регулирования и поддержания соответствующей температуры применяется терморегулятор с ртутным выключателем. Терморегулятор выполнялся на фотосопротивлении ФС-К1, передвигающемся вдоль шкалы обычного стрелочного гальванометра по металлической тяге, прикрепленной на высоте 2 мм над шкалой. При достижении заданной температуры щель фотосопротивления перекрывается лепестком фольги, прикрепленной к сбалансированной стрелке гальванометра (щель должна быть шириной 0.3—0.4 мм при освещении фотосопротивления лампочкой в 50 вт). Тиратрон ТГ1—0.1/1.3 отпирается и приводит в действие электромагнитное реле, размыкающее цепь питания стержней. Радиотехническая схема терморегулятора изображена на фиг. 37. Стрелочный гальванометр работает от платино-платинородиевой термопары. Такие терморегуляторы очень просты для изготовления, малы по габаритам и гораздо чувствительнее соответствующих приборов с электрической схемой регулирования.

Следует отметить, что силитовые нагревательные стержни при частом включении и выключении тока быстро стареют.

Для повышения их долговечности необходимо снимать не весь ток, проходящий в цепи нагревателя, а лишь часть его. Поэтому желательно электрическую схему выполнить таким образом, чтобы грубая настройка производилась вручную, а точная — обеспечивалась терморегулятором. Этого можно достигнуть, если поставить на обычный автотрансформатор дополнительный контролер, который позволит ограничить пределы регулировки терморегулятора.

Реакционный сосуд можно изготовить из любого жароупорного материала. Выбор того или иного материала обуславли-



Фиг. 38. Прибор для возгонки, выполненный из жаропрочной стали.

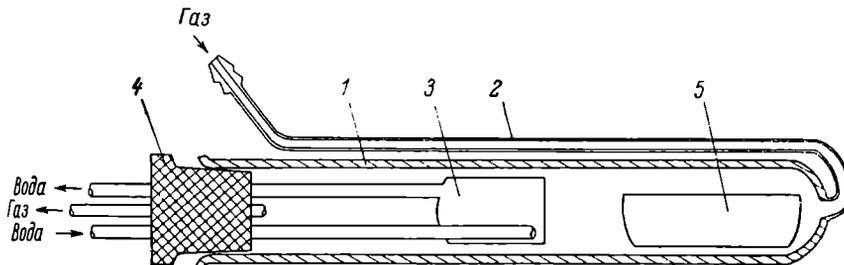
1 — фланец; 2 — удерживающая гайка; 3 — уплотняющее кольцо; 4 — приемник сублимата; 5 — входной водяной патрубок; 6 — тефлоновое уплотнение; 7 — уплотняющая гайка; 8 — корпус реактора; 9 — лодочка.

вается степенью его чистоты относительно свинца, а также трудностями при обработке его для придания необходимой формы.

На фиг. 38 изображен прибор для возгонки, выполненный из жаропрочной стали. Реакционный сосуд представляет собой стальную пробирку с фланцем. Внутренняя полость высверливается из цельной болванки. Верхний фланец крепится четырьмя шпильками, уплотнение обеспечивается алюминиевым кольцом — прокладкой. Приемник сублимата выполнен из кварца. Уплотнение вводов производится в виде тефлоновых сальников. Сальник поджимается гайкой. Газ поступает по кварцевой или фарфоровой трубке, проложенной по всей длине реакционного сосуда, верхний фланец охлаждается водой по двум каналам. Прибор из такого материала достаточно долговечен при работе с температурами до 1200° в окислительной или восстановительной атмосфере.

Для более прецизионных работ, а также при необходимости создания более высоких температур подобный прибор можно выполнить из кварца. Прозрачный заводской кварц способен выдерживать нагрев до 1400°, причем тяжелые металлы в любой атмосфере из кварца не выделяются в газовую фазу. Квар-

цевый прибор состоит из кварцевой трубки с кварцевым шлифом, в который впаян холодильник-ловушка (фиг. 39). В заднюю стенку прибора впаявается капилляр для подачи газа. В реакционную часть трубки помещается лодочка с анализируемым образцом. Между лодочкой и холодильником должно быть расстояние в 40—50 мм, в то же время холодильник должен находиться в рабочем пространстве печи. Диаметр холодильника должен быть на 2—4 мм меньше внутреннего диаметра реакционной трубки. Следует отметить, что чем больше диаметр реакционной трубки и соответственно больше площадь



Фиг. 39. Кварцевый прибор для возгонки.

1 — корпус реактора; 2 — входной газовый патрубок; 3 — приемник сублимата; 4 — пробка; 5 — лодочка.

холодильника-ловушки, тем меньше проскок возгоняемого металла и меньше возможность его конденсирования на боковых стенках холодильника. Прибор может быть использован для возгонки свинца в различных газовых средах и в вакууме. В последнем случае капиллярного отвода не требуется. При возгонке металлов в токе какого-либо газа капиллярный отвод необходим для того, чтобы поступающий газ нагревался и при сравнительно большой скорости прохождения в капилляре препятствовал бы обратной диффузии паров.

В случае работы в токе водорода, который легко получать электролизом 10%-го KOH, водород очищается от следов кислорода пропусканием через щелочной раствор пирогаллола, а от следов воды — пропусканием через концентрированную серную кислоту. Технический азот легко очищается от кислорода пропусканием тока над раскаленными медными стружками. Практически эта установка осуществляется в виде полуметровой кварцевой трубки диаметром 25 мм, заполненной медными стружками и снаружи обогреваемой спиралью от электроплитки до температуры примерно 500°. Осушку газа удобно производить на пемзе, пропитанной концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Описанная выше аппаратура позволяет улавливать 100% возогнавшегося свинца на холодильнике-ловушке. Применение кварцевых шлифов и холодных приемников обеспечивает максимальную чистоту в работе.

Измерение глубины вакуума производится термовакuumметром ВИТ-1. В большинстве случаев для работы достаточен форвакуум, обеспечиваемый масляным насосом.

Исследуемый образец помещается в лодочку, которую можно изготовить из любого жаропрочного материала, а выбор последнего обуславливается теми же факторами, что и выбор материала для изготовления реакционного сосуда. Для рассеянных элементов, таких, как Tl, Ge, U, Os и т. д., можно применять лодочку из стали, фарфора, аллунда и т. п. При анализе таких металлов, как Pb, Zn, Bi, следует применять кварцевые лодочки.

Лодочки из железа и неглазированного фарфора отдают много свинца в газовую фазу. Так, при  $1100^{\circ}$  в токе водорода за 1 час из 1 г железной пластинки возгоняется более 2 мкг свинца, а из фарфора — около 2.5 мкг. Из кварцевой подложки свинец заметным образом не возгоняется даже при значительно более жестких условиях.

Так как во многих случаях приходится плавить исследуемый образец, следует знать, сколько свинца поступает в газовую фазу из подложки в результате ее взаимодействия с плавнем во время опыта. Обычно плавление производится с бурой, поэтому проверка осуществляется следующим образом: в кварцевую лодочку весом 10 г помещается 5 г чистой проплавленной буры, меченной радиоактивным индикатором ThB, и производится ее плавление при  $1100^{\circ}$  2 часа на воздухе, затем 4 часа при  $1200^{\circ}$  в токе водорода. При таких условиях обычно выделяется менее 1 мкг свинца.

При пирохимическом методе количественного определения свинца основным является вопрос о смешиваемости свинца исследуемого образца и вводимого индикатора.

В случае природных кристаллических формах, которые обладают различной степенью устойчивости по отношению к применяемым условиям возгонки. В случае искусственных стекол или керамических изделий изотопы содержащегося в них свинца распределены равномерно, но при введении радиоактивного индикатора требуется полное смешение его со всем свинцом образца. Однородность достигается переплавлением образца с введенным индикатором. Среда при этом должна быть окислительная, так как свинец в окисленной форме по сравнению с прочими своими соединениями обладает на-

меньшей упругостью пара и наиболее медленно переходит в газовую фазу. Однако при повышении температуры до  $1300\text{--}1400^\circ$  скорость возгонки свинца даже в окислительной атмосфере значительно возрастает. Так, например, при  $1400^\circ$  в токе воздуха скорость возгонки свинца может достигать 20% в час из слоя расплава породы толщиной в 2—3 мм при абсолютном содержании его  $n \cdot 10^{-5}$  г/г.

Таким образом, если температура плавления образца лежит около  $1400^\circ$ , то переплавление проводить при этих температурах нецелесообразно вследствие больших потерь свинца. Правда, эти потери можно учитывать, улавливая сублимат и определяя в нем процент выделившейся активности и количество возогнавшегося свинца, но они слишком велики и вносят излишнюю погрешность в количественное определение свинца.

Гомогенизацию свинца исследуемого образца и вводимого индикатора целесообразно проводить при более низких температурах, по крайней мере не выше  $1100\text{--}1200^\circ$ , в этом случае окисел свинца еще устойчив и не разлагается. Однако при таких температурах многие природные и искусственные образования не расплавляются или расплавляются неполностью. Поэтому в этих случаях необходимо применять пламень. В качестве подходящего пламени для многих природных образований можно рекомендовать буру.

Другие химические пламени, такие, как едкий натр, персульфат калия, сода, менее подходят для этой цели. Кроме того, все химические пламени содержат значительное количество свинца. Например, по данным Соботовича (1959б), содержание свинца в некоторых применявшихся плавлениях оказалось следующим:

Сода ЧДА . . . . .	$2.9 \cdot 10^{-7}$ г/г
Персульфат калия ЧДА . . . . .	$5.0 \cdot 10^{-6}$ »
Бура «Кальбаум» безводная . . . . .	$4.0 \cdot 10^{-6}$ »
Бура ЧДА безводная . . . . .	$5.0 \cdot 10^{-6}$ »
Бура специально очищенная, безводная	$1.0 \cdot 10^{-8}$ »

【Следует отметить, что бура наиболее легко очищается от примеси тяжелых металлов по сравнению с другими плавлениями. Ход ее очистки следующий: насыщенный раствор буры (рН около 9) встряхивается в делительной воронке с 10 мл раствора дитизона в хлороформе, с концентрацией 10 мг/л. Окрашенный пурпурным цветом раствор дитизонатов тяжелых металлов в хлороформе сливается через нижний кран, наливается новая порция в 10 мл раствора дитизона в хлороформе. Смесь снова встряхивается (примерно 20 сек.) до тех пор,

пока зеленый цвет дитизона не перестанет изменяться. Таким образом производится очистка буры от Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Tl, Pb, Bi и других тяжелых металлов. Очищенный раствор буры тщательно промывается хлороформом до полного удаления следов дитизона. Раствор выпаривается в платиновой чашке, бура перекристаллизовывается, высушивается и проплавляется в муфельной печи.

Содержание свинца в очищенной буре снижается до менее  $1.0 \cdot 10^{-8}$  г/г, что достаточно при большинстве анализов силикатных образцов на свинец.

Добавление буры в различных пропорциях снижает температуру плавления исследуемых тугоплавких образцов до 900—1100°. При проведении полной гомогенизации свинца при температурах 1000—1200° в окислительной атмосфере потери его составляют не более 0.1%. Для того чтобы окончательно быть уверенным в полноте смешения свинца пробы и индикатора были проведены специальные исследования.

1. Изучение шлифа и кусочков раздробленного расплава под микроскопом. При этом видимых, не подвергавшихся переплавке включений не обнаружено.

2. Определение абсолютного содержания свинца в образце по трем-четырем последовательным фракциям возгонов из одного образца. Это осуществлялось следующим образом: гомогенизированный образец подвергался пирохимической обработке в токе водорода, и через промежутки в 30 мин., 1 час и 2 часа отбирались возогнавшиеся фракции свинца без остановки работы печи. Результаты, представленные в табл. 50, показывают, что во всех случаях получается одно и то же значение содержания свинца.

Таблица 50

Определение содержания свинца по нескольким последовательным фракциям возгонов (Старик, Собонович, Г. Ловцюс, Нестеров, 1958ж)

№ фракции	Образец	Время обработки	Выделение свинца, %	Содержание свинца, $10^{-8}$ г/г
1	Гранит.	30 мин.	52.4	3.6
2		1 час	12.3	3.5
3		2 часа	11.9	3.7
4		2 »	6.0	3.7
1	Колумбит.	30 мин.	41.0	63.4
2		1 час	19.6	61.8
3		2 часа	11.4	62.0

3. Определение изотопного состава свинца начальной и конечной фракций возгонов, а также изотопного состава свинца, выделенного из исследуемых образцов химическими и пирохимическими методами. Из результатов, представленных в табл. 51.

Таблица 51

Определение изотопного состава свинца, выделенного различными методами (Соботович, 1959б)

Образец	Метод выделения	Изотопный состав свинца, %			
		204	206	207	208
Гранит.	Химический . . .	1.33	25.48	21.20	52.00
	Пирохимический, суммарное выделение . . . .	1.31	25.66	21.12	51.90
	Пирохимический:*				
	1-я фракция	1.32	25.60	21.14	51.94
	4-я »	1.30	25.72	21.10	51.88
Колумбит.	Химический . . .	0.26	76.42	15.42	7.84
	Пирохимический	0.24	76.43	15.72	7.60

следует, что смещение изотопного состава незначительно, причем это смещение направлено в сторону обогащения реактивным свинцом тех проб, которые были выделены химическим путем. Это вполне объяснимо, так как никакие предосторожности не могут гарантировать от захвата постороннего свинца во время его химического выделения. Изотопный состав свинца различных фракций также практически одинаков. Следовательно, какой-либо неоднородности в расплавах, по-видимому, нет.

Кроме того, хорошее совпадение нескольких параллельных анализов (табл. 52) при вариации отношения минерал/бура и времени выделения также является указанием на то, что происходит полная гомогенизация всех форм свинца и вводимого индикатора.

\* Процент выделенного свинца во фракциях 1 и 4 приведен в табл. 50.

Т а б л и ц а 52

Количественное определение содержания свинца в монаците при вариации отношения минерал/бура и времени обработки (Соботович, 1959б)

Минерал/бура	Время плавления		Выделение свинца, %	Содержание свинца, $10^{-3}$ г/г
	на воздухе	в водороде		
1/2	2 ч. 10 м.	3 часа	64.2	2.77
1/3	2 » 45 »	3 ч. 45 м.	62.5	2.90
1/4	3 » 25 »	3 » 30 »	59.6	3.23
1/6	2 часа	3 » 30 »	74.2	3.33
1/7	3 ч. 50 м.	3 » 30 »	58.1	2.80
1/2	2 часа	1 час.	49.6	3.10
1/3	2 »	1 ч. 30 м.	54.8	3.06
1/3	4 »	2 » 15 »	58.0	2.97
1/5	2 ч. 30 м.	4 часа	82.8	2.80
Среднее . . . . .				3.0 ± 0.2

### М е т о д ы о п р е д е л е н и я с в и н ц а

Определение значительных количеств свинца производится обычными аналитическими методами. В случае же определения микрограммов свинца пригодными оказываются лишь немногие. Все весовые методы в последнем случае мало пригодны. Из колориметрических методов следует выделить дитизиновый. Особенно надежным является масс-спектрометрический с изотопным разбавлением.

**К о л о р и м е т р и ч е с к и е м е т о д ы.** В настоящее время наибольшим распространением пользуется дитизиновый метод, так как он обеспечивает определение долей микрограммов свинца, причем очистка от мешающих элементов также производится относительно просто с помощью того же дитизона. Ход определения свинца дитизином описан далее.

**П о л я р о г р а ф и ч е с к и й м е т о д** обладает достаточной точностью, но по своей чувствительности он уступает дитизиновому методу.

Полярографический метод дает возможность определять абсолютные количества свинца порядка  $1 \cdot 10^{-5}$  г с точностью до  $\pm 2\%$  и  $5 \cdot 10^{-6}$  с точностью до  $\pm 5\%$ .

В последнее время применяется осциллографическое полярографирование свинца. С этой целью на выходе обычного полярографа устанавливается соответствующая радиотехническая схема с осциллографической трубкой. В этом случае чувстви-

тельность повышается на порядок и больше, т. е. можно измерять микрограммы свинца с достаточной точностью.

**С п е к т р а л ь н ы й м е т о д.** В последние годы при массовых определениях содержания свинца в природных образованиях применяется спектральный метод. При среднем содержании свинца в породе  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-6}$  г точность его составляет  $\pm 15$ — $25\%$ .

**М а с с - с п е к т р о м е т р и ч е с к и й м е т о д.** Попытки количественно определить свинец масс-спектрометрическим путем делались давно, однако только с развитием метода изотопного разбавления стало возможным с точностью до 1% определять  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  г свинца (Tilton et al., 1955).

Сущность метода заключается в следующем: к анализируемой пробе известного изотопного состава добавляется точно отмеренное количество разбавителя с заведомо смещенным изотопным составом свинца, затем производится измерение изотопного состава смеси. Простые вычисления позволяют определить содержание свинца в анализируемой пробе.

Для количественного определения свинца необходимо иметь стандарт с измененным изотопным составом свинца.

При проведении масс-спектрометрических определений свинца методом изотопного разбавления требуется определить изотопный состав свинца: а) добавленного стандарта, б) образца плюс стандарт, в) одного образца, г) холостой пробы.

Достоинства метода изотопного разбавления заключаются прежде всего в его большой точности. Кроме того, значительно упрощаются химические операции, так как не требуется количественного выделения свинца из исследуемой пробы.

Недостатком метода является его громоздкость. Этот метод не исключает полностью химическую подготовку образца и наряду с этим требует проведения 4 определений изотопного состава свинца для определения его содержания в пробе. Далее необходимо соблюдение определенного соотношения между количествами свинца в стандарте и в пробе; однако содержание свинца в пробе обычно известно в лучшем случае по порядку величины. Такая неопределенность приводит к погрешностям анализа, поэтому часто требуется предварительное определение количества свинца в пробе для получения результата с точностью  $\pm 1\%$ .

**И з б р а н н ы е м е т о д ы к о л и ч е с т в е н н о г о о п р е д е л е н и я с в и н ц а в м и н е р а л а х и п о р о д а х.** Общая схема количественного определения свинца в природных образованиях следующая:

Навеска образца от 0.1 до 10 г помещается в кварцевую лодочку и смачивается азотной кислотой (1 : 5), затем туда же

вводится 1 мл радиоактивного индикатора ThВ или RaD с активностью в случае ThВ примерно 30—50 тыс. имп./мин. Смесь размешивается и подсушивается под инфракрасной лампой. Поверхность порошкообразного образца (размер зерен менее 0.25 мм) на много порядков больше, чем внутренняя поверхность кварцевой лодочки, поэтому часть индикатора, реагирующего с кварцевыми стенками подложки, оказывается совершенно ничтожной по сравнению со всем вводимым в пробу количеством индикатора. В высушенный образец добавляется очищенная и проплавленная бура в следующих отношениях:

Минералы	Минерал/бура
Циркон и ниоботанталаты . . . . .	1 : 3
Монацит, ксенотим . . . . .	1 : 5
Граниты . . . . .	2 : 1
Основные породы и метеориты . . . . .	1 : 1
Керамические изделия . . . . .	1 : 3

Смесь помещается в реакционное пространство прибора для возгонки (фиг. 39), и образец плавится при 1100° (минералы) и 1200° (породы) в течение 2—3 час. на воздухе. Затем пропускается ток азота для удаления кислорода, в систему подается водород от электролизера (30—40 пузырьков в минуту). Возгонка продолжается 3 часа при температуре 1200° (минералы) и 1300° (породы). Затем снова пропускается ток азота и холодильниковоушка извлекается. Следует иметь в виду, что при большой навеске образца сублимат покрывает ловушку довольно толстым слоем, поэтому извлекать холодильник следует осторожно, не касаясь стенок реакционного сосуда, во избежание механических потерь сублимата. Ловушка с сублиматом помещается в стакан с кипящей 10%-й азотной кислотой с 2—3 каплями перекиси водорода. Холодильник обмывается горячим раствором 5%-й азотной кислоты в этот же стаканчик. Раствор перепослется в жидкостную кювету, стаканчик обмывается двумя порциями азотной кислоты (1 : 100) по 5 мл в эту же кювету. Через 3 часа на β-счетчике измеряется процент выхода свинца по активности ThВ по сравнению с эталоном сравнения, который готовится одновременно с введением активности в образец.

Следует отметить, что при массовых определениях индикатор ThВ удобнее, чем RaD, так как при работе с RaD результат можно получить лишь через 5—10 дней. Конструкция аппаратуры и применяемая методика позволяют выделять 60—80% свинца из исследуемого образца.

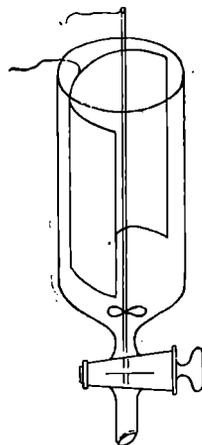
Выделение свинца из маточного раствора и его определение наиболее целесообразно проводить дитизионовым методом. В зависимости от условий (рН, комплексообразователи и др.)

раствор дитизона в хлороформе экстрагирует тот или иной тяжелый металл; так, при рН 9 в присутствии цианистого калия, гидроксилamina и цитрата аммония экстрагируются только свинец, висмут и таллий. Висмут отделяется от свинца при рН 3, а от таллия свинец можно отделить многократной экстракцией в присутствии избытка цианистого калия. Таким образом, последовательно меняя условия экстракции, свинец можно отделить от всех тяжелых металлов, дающих окрашенные комплексы с дитизоном.

Далее приведена схема отделения и количественного определения свинца с помощью дитизона в случае отсутствия в образцах заметных количеств таллия (схема VII). Количественное определение свинца проще всего проводить по методу смешанной окраски с использованием стандартных серий. Этим методом можно определить в растворе 1 мкг свинца. Точность определения  $\pm 5\%$ . Колориметрирование с помощью спектрофотометра увеличивает точность определения до  $\pm 2\%$ .

Более подробно на дитизиновом методе мы останавливаться не будем, так как детальное его описание имеется в литературе (Сендел, 1949).

При больших количествах свинца в растворе (порядка десятых и целых миллиграммов) можно применять электролитический метод выделения. Этот метод заключается в следующем: маточный раствор выпаривается с серной кислотой до появления паров  $\text{SO}_2$ . Раствор  $\text{PbSO}_4$  пипеткой переносится в центрифужную пробирку, стаканчик обмывается несколько раз водой так, чтобы промывные воды разбавили раствор до кислотности 5—10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этих условиях выпадает сульфат свинца. Осадку надо дать постоять при нагревании или оставить его на ночь, затем отцентрифугировать, промыть два раза спиртом. К промытому осадку  $\text{PbSO}_4$  добавляется 2 капли крепкой азотной кислоты, смесь переносится в электролитическую ячейку (конструкция ячейки изображена на фиг. 40: анод — платиновая полусфера, катод — платиновая проволочка с лопастями, служащая одновременно мешалкой). Пробирка дважды обмывается водой с 1 каплей азотной кислоты, а промывные воды добавляются к основному раствору. Затем добавляется 2—3 г нитрата аммония и 3—5 мг меди в виде раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Объем электролита доводится



Фиг. 40. Электролитическая ячейка.

до 20—25 мл, кислотность раствора при этом приблизительно должна соответствовать 1%-й  $\text{HNO}_3$ , что хорошо устанавливается по перемене цвета раствора от густого синего в нейтральной среде (аммиачно-медный комплекс) до голубовато-зеленого  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$  в слабокислой среде.

## СХЕМА VII

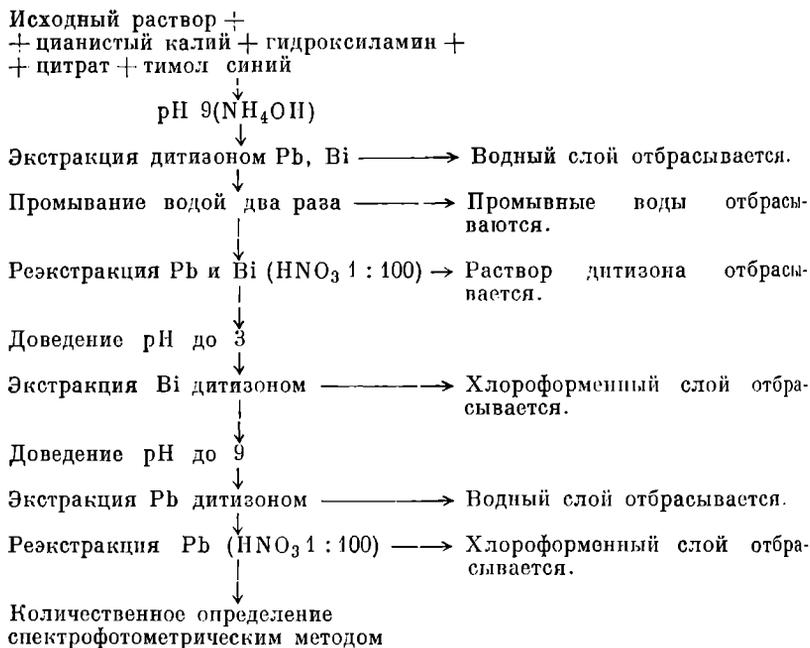


Схема выделения свинца дитизоном.

На электроды ячейки подается напряжение 4 в от аккумулятора и производится перемешивание раствора с помощью мешалки (около 300 об./мин). Сила тока обычно составляет 300—400 мА. Свинец выделяется на аноде в виде темно-коричневого налета  $\text{PbO}_2$ . Через 20 мин. в ячейку добавляется 5 мл воды, и электролиз ведется еще 10 мин. для установления полноты выделения свинца. После окончания электролиза раствор выливается по каплям через кран, электроды промываются горячей водой до тех пор, пока сила тока не упадет до 5—7 мА. Анод вынимается из ячейки и просушивается в сушильном шкафу при 100—120°. После охлаждения в эксикаторе анод взвешивается на микровесах. Свинец с анода удаляется кипя-

чением в разбавленной азотной кислоте с 1—2 каплями перекиси водорода. После высушивания анод вновь взвешивается.

В табл. 53 в качестве примера помещены данные Собоновича (1959б) по содержанию свинца в некоторых естественных образцах. Эти данные получены двумя методами: химическим и пирохимическим. Расхождение между ними нигде не превышает погрешности определения свинца  $\pm 8\%$  ( $\pm 3\%$  — определение выхода по активности,  $\pm 5\%$  — колориметрическое определение свинца).

В случае анализа образцов с ничтожным содержанием свинца единственно надежным методом определения содержания свинца является пирохимический метод (например, в случае каменных метеоритов такие определения были выполнены Стариком, Шац, Собоновичем, 1958к).

Таблица 53  
Определение содержания свинца в некоторых образцах минералов и пород

Образец	Содержание свинца, г/г	
	пирохимический метод	химический метод
Монацит . . . . .	$3.0 \cdot 10^{-3} \pm 0.2$	$2.9 \cdot 10^{-3} \pm 0.1$
Колумбит . . . . .	$6.2 \cdot 10^{-4} \pm 0.1$	$6.2 \cdot 10^{-4} \pm 0.2$
Эшинит . . . . .	$1.5 \cdot 10^{-4} \pm 0.1$	$1.4 \cdot 10^{-4} \pm 0.1$
Циркон . . . . .	$3.4 \cdot 10^{-5} \pm 0.1$	$3.0 \cdot 10^{-5} \pm 0.2$
Гранит I . . . . .	$5.2 \cdot 10^{-5} \pm 0.3$	$5.6 \cdot 10^{-5} \pm 0.4$
Гранит II . . . . .	$3.6 \cdot 10^{-5} \pm 0.2$	$3.9 \cdot 10^{-5} \pm 0.2$
Гранит III . . . . .	$4.9 \cdot 10^{-5} \pm 0.3$	$5.1 \cdot 10^{-5} \pm 0.2$

Пирохимический метод хорошо применим для определения свинца в различных силикатах с абсолютным содержанием свинца от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  г/г, что иллюстрируется в табл. 9 и 53, где данные Старика и других (1958д, 1959ж, 1950з) по содержанию свинца в метеоритах и основных породах получены пирохимическим методом.

В случае пирохимического определения содержания свинца в стеклах нет необходимости добавлять специальный плавень. Температура плавления обычных стекол достаточна низка. Поэтому размельченное стекло смачивается азотнокислым раствором ThV, смесь высушивается под инфракрасной лампой и помещается в прибор для возгонки. Все дальнейшие операции аналогичны описанным ранее.

**Количественное определение свинца в метеоритах.** В литературе имеется сравнительно небольшое число данных по

содержанию свинца в железных метеоритах (Goldshmidt, 1937; J. Noddack и W. Noddack, 1931a; Patterson et al., 1953a; Старик и др., 1959ж). Паттерсон применял обычный химический метод выделения свинца с радиоактивным контролем. Количественное определение свинца производилось колориметрически с помощью дитизона. Подобный метод выделения свинца из относительно большой навески железного метеорита представляет значительные сложности и не исключает возможности загрязнения свинцом земного происхождения.

Для определения свинца в железных метеоритах Соболев и Г. Ловцос разработали специальный метод, гарантирующий минимальный привнос постороннего свинца из реактивов, посуды, воздуха и т. д.

Сущность метода состоит в химическом разложении образца с последующим пирохимическим выделением свинца.

**Подготовка реактивов и посуды.** Все применяемые реактивы и посуда должны подвергаться тщательной очистке. Азотная кислота перегоняется два раза;  $\text{NH}_4\text{OH}$  готовится насыщением дистиллированной воды аммиаком. Цитрат аммония, солянокислый гидроксилламин и цианистый калий очищаются от свинца перед опытом экстрагированием дитизоном. Раствор дитизона в хлороформе перед опытом встряхивается с азотной кислотой.

Посуда употребляется преимущественно кварцевая и перед каждым опытом длительное время кипятится в очищенной азотной кислоте. Кварцевая трубка, в которой проводится пирохимическое выделение свинца, и кварцевая лодочка промываются сначала горячей концентрированной азотной кислотой, затем водой и нагреваются при  $1200^\circ$  в течение 3—4 час. в токе водорода.

В очищенных реактивах определялось содержание свинца. Результаты представлены в табл. 54.

Таблица 54  
Содержание свинца в применявшихся реактивах

Реактив	Содержание свинца*	Реактив	Содержание свинца
Азотная кислота . . . . .	$5 \cdot 10^{-9}$ г/мл	Хлороформ . . . . .	$5 \cdot 10^{-9}$ г/мл
Гидроксилламин . . . . .	$5 \cdot 10^{-9}$ г/г	Йодистый калий . . . . .	$1 \cdot 10^{-7}$ г/г
Цитрат аммония . . . . .	$5 \cdot 10^{-9}$ »		
Цианистый калий . . . . .	$5 \cdot 10^{-9}$ »		

\* Чувствительность спектрофотометрического метода определения свинца с дитизоном составляет 0.1 мкг/г.

**Подготовка образцов.** Предварительно поверхность метеорита очищается механически от загрязнений. Образец распиливается с таким расчетом, чтобы получить пробы-находящиеся на различном расстоянии от коры плавления метеорита.

Перед переводением в раствор куски метеорита обрабатываются при нагревании 5—6 раз разбавленными растворами HCl и HNO<sub>3</sub>, а затем промываются дистиллированной водой, высушиваются и взвешиваются. Метеоритная стружка промывается хлороформом, спиртом, слабым раствором HNO<sub>3</sub> и дистиллированной водой, затем высушивается и взвешивается.

**Ход анализа.** Навеска метеорита (50—300 г) растворяется в HNO<sub>3</sub>, и одновременно добавляется радиоактивный индикатор ThB. Раствор выпаривается в чашке под инфракрасной лампой. Сухой остаток растирается в кварцевой ступке и переносится в кварцевую лодочку, которая затем помещается в реактор для пирохимического выделения свинца. Нагревание производится в течение 40 мин. при температуре 600—700° в открытом реакторе для удаления воды, после чего трубка герметически закрывается, воздух вытесняется азотом, система заполняется водородом, температура в печи поднимается до 800°. Образец выдерживается при этой температуре 1—1.5 часа, пока расход водорода на восстановление железа значительно не уменьшится, что контролируется по скорости выделения газа из газотводной трубки. Затем температура поднимается в течение 2—3 час. до 1200—1250°, после чего из реактора водород вытесняется азотом. Ловушка извлекается, а уловленный свинец растворяется в 15—20 мл кипящей азотной кислоты (1 : 20), раствор переводится в жидкостную кювету. Через 3 часа измеряется процент выхода по активности. Выход обычно составляет 85—90%. Количественное определение свинца производится колориметрическим дитизоновым методом. Основным преимуществом представленной схемы анализа является возможность выделения очень малых количеств свинца при минимальной затрате реактивов.

Полученные результаты по определению содержания свинца в исследованных железных метеоритах представлены в табл. 55.

Для учета возможных в ходе эксперимента загрязнений посторонним свинцом были проделаны следующие опыты.

1. Кварцевая трубка, в которой проводилось пирохимическое выделение свинца, выдерживалась в течение 4 час. в токе водорода при 1200—1250°. На приемнике свинец обнаружен не был.

2. Опыты, проводившиеся с количеством реактивов, рассчитанным на обработку 150 г метеорита при добавлении в ка-

Таблица 55

Содержание свинца в различных зонах железных метеоритов (Старик, Собонович, Г. Ловцюс, Шац, А. Ловцюс, 1959ж)

Проба *	Навеска, г	Содержание свинца, $10^{-6}$ г/г	Среднее содержание свинца, $10^{-6}$ г/г	Проба *	Навеска, г	Содержание свинца, $10^{-6}$ г/г	Среднее содержание свинца, $10^{-6}$ г/г
Сихотэ-Алинь, обр. № 1				Чинге			
1	{ 34.5 18.4 }	{ 1.4 1.2 }	{ 1.3 }	6	{ 25.0 24.0 }	{ 0.25 0.14 }	{ 0.18 }
2	{ 16.4 36.7 }	{ 0.54 0.49 }	{ 0.52 }	7	{ 17.0 40.3 100.0 }	{ 0.14 0.021 0.027 }	{ 0.024 }
3	{ 19.2 15.2 45.3 35.8 28.8 }	{ 0.23 0.25 0.25 0.26 0.27 }	{ 0.25 }	Хенбери, обр. № 60			
Сихотэ-Алинь, обр. № 2052				8	{ 101 25 }	{ 0.13 0.26 }	{ 0.20 }
4	{ 140.0 300.0 }	{ 0.029 0.030 }	{ 0.03 }	Хенбери, троилит			
Сихотэ-Алинь, троилит				9	{ 1.2 4.9 }	{ 4.9 }	
5	{ 1.20 6.0 }	{ 1.2 0.9 }	{ 1.1 }	Каньон Дьявола, обр. № 2264			
				10	{ 82 82 }	{ 0.15 0.13 }	{ 0.14 }

\* Пробы представляют собой следующие зоны метеоритов: 1 — очищенная кора плавления на глубину до 5—8 мм, (без троилита); 2 — стружка с глубины 5—10 мм от коры плавления (без троилита); 3, 6 — стружка с глубины 15—20 мм (без троилита); 4, 8, 10 — центральная часть с глубины 40—50 мм (без троилита); 5, 9 — троилит; 7 — центральная часть с глубины 15—25 мм.

честве носителя 1 г метеоритного железа, показали, что максимальные загрязнения из реактивов, посуды и так далее составляют не более  $1 \cdot 10^{-6}$  г свинца.

3. Отсутствие загрязнений свинцом носителя (меди), применяемого в качестве коллектора при масс-изотопном анализе, проверялось масс-спектрометрически.

4. Производилось определение процента выделения свинца по радиоактивному индикатору. Выход обычно составлял 90%, что является доказательством отсутствия изотопного обмена между свинцами пробы и применяемой аппаратуры.

5. Определенное количество свинца известного изотопного состава проводилось через все стадии эксперимента. В качестве индикаторов применялся радиогенный свинец из урановой смолки и свинец, выделенный из древнего галенита. Изотоп-

ный состав последнего в какой-то степени приближается к изотопному составу «первоначального» свинца, который, согласно данным Паттерсона, Старика с сотрудниками, определен в железном метеорите Каньон Дьявола. Сохранение изотопного состава этого свинца после пирохимического выделения является наиболее показательным для того, чтобы судить о возможных загрязнениях посторонним свинцом. В качестве носителя прибавлялось в трех случаях по 0.5—1 г метеоритного железа и в четвертом — для полной имитации анализа метеоритов — 120 г железа Сихотэ-Алинского метеорита, из которого предварительно был выделен свинец.

Как видно из табл. 56, в которую сведены полученные результаты опытов, процент загрязнения посторонним свинцом составляет 10—20% от взятых количеств свинца, что указывает на значительно большую чистоту, достигаемую пирохимическими методами по сравнению с обычными химическими.

Таблица 56

Контрольные опыты (Старик, Соболевич, Г. Ловцюс, Шац, А. Ловцюс 1959ж)

Проба	Взятое количество свинца, мкг	Изотопный состав свинца, %				Загрязнение посторонним свинцом, %	
		204	206	207	208		
Смолка	I . .	20	—	93.78	5.36	0.86	—
	II . .	20	0.1	83.8	7.6	8.4	14
Смолка	I . .	10	0.05	93.2	5.46	1.24	—
	II . .	10	0.33	77.2	9.1	13.9	24
Галенит	I . .	15	1.51	22.24	23.11	53.11	—
	II . .	15	1.49	22.58	22.88	53.05	10
Галенит	I . .	7.5	1.50	22.24	23.11	53.11	—
	II . .	7.5	1.49	22.9	22.5	53.1	20
Реактивный свинец	—	—	1.32	25.32	20.61	52.74	—

Примечание. I — изотопный состав свинца чистого препарата; II — изотопный состав свинца того же препарата после проведения холостых опытов.

### Определение изотопного состава свинца

Стабильные изотопы свинца можно различать только по их массам или некоторым свойствам, которые связаны с массой. Радиоактивные изотопы свинца могут быть идентифицированы по их излучению и периоду полураспада.

До введения в исследовательскую практику масс-спектрометрического анализа изучение колебаний в изотопном составе свинца производилось с помощью химического определения атомного веса свинца в тех или иных его соединениях. Этот метод не дает прямого ответа на вопрос об относительной распространенности тех или иных изотопов свинца.

В последние годы разработан метод определения изотопного состава различных элементов с помощью нейтронной активации (Taylor et al., 1951). Исследуемый образец, помещенный в урановый реактор, поглощает нейтроны, и при этом образуются радиоактивные изотопы. По радиоактивным свойствам этих изотопов определяют содержание исходных изотопов. Однако в литературе нет описания изотопных анализов свинца с помощью нейтронной активации, возможно, это связано с тем, что масс-спектрометрический анализ обладает гораздо большей точностью и скоростью определения.

Ниже мы приводим краткое описание масс-спектрометрического и спектрального методов изотопного анализа свинца.

**М а с с - с п е к т р о м е т р и ч е с к и й а н а л и з.** Метод масс-спектрометрического анализа основан на дифференциации положительно заряженных ионов различной массы. Эта дифференциация осуществляется в ионооптической системе, состоящей из ионного источника, анализатора и регистрирующей схемы.

В зависимости от того, каким образом производится регистрация изотопов, существует несколько типов приборов. В случае, если на выходе поставить катодно-лучевой осциллограф, то прибор называется масс-спектроскопом, если поставить фотопластинку — масс-спектрографом, а если производить регистрацию с помощью электронной схемы, стрелочными приборами — масс-спектрометром.

Электромагнитный метод разделения и определения изотопов прошел длинный путь развития: от прибора Томсона (1912 г.) до прецизионного масс-спектрометра Нира (McKinney et al., 1950).

Подробный обзор развития метода масс-спектрометрии и описание теоретических и практических предпосылок метода дается в ряде работ (Астон, 1948; Inghram, 1948; Рик, 1953; Barnard, 1953; Ewald, Hinterberger, 1953; Hess et al., 1955), поэтому мы на нем останавливаться не будем, а лишь отметим основные затруднения, возникающие при его применении.

При масс-спектрометрическом анализе свинца, выделенного из бедных свинцом природных образований, необходимо производить измерения очень малых количеств свинца.

Эта проблема изотопного анализа малых количеств свинца в последнее время встала перед многими исследователями, занимающимися вопросами геохимии свинца и геохронологии. В связи с этим появилась необходимость в повышении чувствительности существующих типов масс-спектрометров при определении изотопного состава свинца, что в значительной степени связано с увеличением чувствительности регистрирующей схемы и улучшением условий ионизации атомов или соединений свинца.

Значительное увеличение чувствительности регистрирующей схемы достигается за счет применения фотоумножителя. Однако при электронной ионизации атомов или молекул соединений свинца возникают затруднения вследствие соответствующего увеличения фона прибора. Требуется проводить дополнительную работу по снижению общего фона за счет увеличения условий ионизации. Этого можно достигнуть как улучшением конструкции ионного источника, так и подбором соответствующих носителей, вместе с которыми свинец наносится на ленточку накала ионного источника.

Применение метода поверхностной ионизации приводит к значительному снижению общего фона прибора. В этом случае образец наносится на вольфрамовую или лучше на платинированную вольфрамовую нить накала. При высокой температуре нити происходит ионизация атомов свинца. Так как потенциал ионизации свинца выше работы выхода поверхности платины, то доля ионизированных атомов свинца оказывается незначительной. Последнее обстоятельство требует применения высокочувствительной регистрирующей схемы прибора. Для этой цели обычно применяется фотоумножитель, усиливающий ионный ток в  $10^3$ — $10^4$  раз. С помощью метода поверхностной ионизации при высокочувствительной регистрирующей схеме можно измерять микроколичества свинца.

Микрометодика масс-спектрометрического анализа свинца разработана Тилтоном (Tilton et al., 1955).

Ряд авторов исследовал термоионную эмиссию из ряда галлоидных солей свинца (Schmidt, 1924, 1927; Стародубцев, 1949). В этом случае существенное значение имеет характер ионной решетки соли.

Добавлением определенных примесей можно значительно увеличить коэффициент ионизации. Общим недостатком этого способа получения ионов является непостоянство ионного тока во времени (Рик, 1953; Добрецов, 1950).

Акишин и другие (1957) предложили использовать в качестве имитора цирконо-силикатный гель, который вместе с анализируемыми образцами свинца наносится на вольфрамо-

вую или танталовую ленточку, служащую нитью накаливания.

Дальнейшая судьба ионов в случае термоионной ионизации точно такая же, как и полученных методом поверхностной ионизации. Достоинства метода такие же, как и в случае поверхностной ионизации, но интенсивность ионных токов при тех же количествах свинца значительно выше, что дает возможность измерять такие малые количества свинца, как 1 мкг.

Недостаток метода — быстрое выгорание образца, за счет чего снижается точность измерения.

При работе по методу термоионной ионизации применяется обычный ниточный ионный источник. Эта методика еще недостаточно развита, так как трудно получить цирконо-силикатный гель с воспроизводимой и устойчивой эффективностью в отношении коэффициента ионизации свинца.

Часто для ускорения масс-спектрометрического анализа применяют измерение свинца в виде какого-либо газообразного соединения, например тетраметилсвинца, поступающего к методу натекания в газовый источник. Однако этот метод требует больших количеств исследуемого образца, порядка десятков миллиграммов, поэтому мы на нем останавливаться не будем.

Измерение изотопного состава микроколичеств свинца в лаборатории автора, как правило, проводится по методу электронной ионизации.

Работа с микроколичествами требует некоторых конструктивных изменений ионного источника. Эти изменения заключаются в том, что на место второго катода обычного газового источника устанавливается нить накала, на которую наносится исследуемый образец. При измерении 5—10 мкг свинца достаточно хорошие результаты получаются при использовании в качестве носителя йодида меди (Зыков, Ступникова, 1957а).

После прогрева в течение часа и достижения соответствующего вакуума (масс-спектрометр приведен в рабочее состояние) можно медленно поднимать накал ленты. Следует иметь в виду, что при применении йодистой меди в качестве носителя рабочая температура на ленте составляет примерно 1000°. Стабильность пиков устанавливается в довольно узком интервале температур. Интенсивность максимального пика при измерении 5—10 мкг свинца обычно составляет 1—2 в, продолжительность измерения в оптимальных условиях обычно лежит в пределах 2—3 час.

Существенным является правильная подготовка образца для анализа. Свинец выделяется из маточного раствора с по-

мощью экстракции дитизином. Затем раствор после реэкстракции азотной кислотой (1 : 100) выпаривается до удаления следов азотной кислоты. Водный раствор  $Pb(NO_3)_2$  (2—3 капли) переносится в центрифужную пробирку. Бюкс обмывается последовательно 1—2 каплями воды + 1 капля раствора, содержащего 0.1 мг азотнокислой меди, 3—4 каплями спирта, 1 каплей 10%-го йодистого калия + 3—4 капли спирта и, наконец, 0.5 мл спирта. В центрифужной пробирке смесь перемешивается с помощью тонкого капилляра и охлаждается. Осадок центрифугируется и промывается 2 раза спиртом по 0.5 мл.

Йодид меди и свинца в виде жидкой кашицы наносится капилляром на ленточку ионного источника и слегка подсушивается под инфракрасной лампой. Следует иметь в виду, что наносить на ленточку желательно свежеприготовленную смесь йодидов, а источник сразу же помещать в трубу масс-спектрометра.

Погрешность в определении изотопного состава свинца на обычных масс-спектрометрах распределяется приблизительно следующим образом.

При абсолютной распространенности изотопа порядка сотых долей процента погрешность доходит до 20—30%. Измерение десятых долей процента производится с точностью +5%. Измерение целых процентов — с точностью +0.5—1%, что обуславливается в основном классом регистрирующего прибора, стоящего на выходе масс-спектрометра. Эту ошибку можно снизить, если использовать прибор класса 0.5.

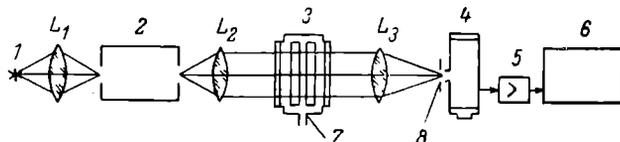
**С п е к т р а л ь н ы й и з о т о п н ы й а н а л и з.** Вскоре после открытия изотопного смещения в атомных спектрах, обусловленного различием масс ядер и их радиусов, а следовательно, различной величиной ядерных спинов, появились работы, посвященные изучению изотопного состава свинца и физических свойств его изотопов. Эти исследования касались изучения сверхтонкой структуры изотопов свинца и определения ядерных моментов отдельных изотопов (Murakawa, 1931). Истинная сверхтонкая структура обуславливается ядерным спином и ядерным магнитным моментом.

Измеряя относительные интенсивности сверхтонких компонент в сильно разряженных спектрах, можно определять изотопы ряда тяжелых элементов, в частности свинца, урана, тория и др. (McNally, 1950).

Шюлер и Ионес (Schüler und Jones, 1932a, 1932b) первые наблюдали в сверхтонкой структуре линий  $PbI$   $\lambda$  7228 Å,  $\lambda$  5201 Å,  $\lambda$  5005 Å и  $PbII$   $\lambda$  5609 Å слабую компоненту, которая указывала на существование  $Pb^{204}$  в обычном свинце.

Эти авторы также указали на возможность количественного определения концентраций изотопов и дали грубую оценку относительного содержания изотопов в обычном свинце.\*

Количественный спектральный анализ изотопного состава свинца впервые был описан в работах Розе и Странатана (Rose and Stranathan, 1936). Анализ проводился на установке с фотографическим методом регистрации. Источником служил полый катод конструкции Розе (Rose, 1935), прибором высокой раз-



Фиг. 41. Блок-схема установки для спектрального изотопного анализа.

1 — полый катод, охлаждаемый жидким воздухом; 2 — монохроматор ИСП-51; 3 — эталон Фабри-Перо; 4 — фотоумножитель; 5 — усилитель тока; 6 — самописец ЭПП-09; 7 — конденсатор монохроматора; 8 — конденсатор эталона.

решающей силы — интерферометр Фабри-Перо с посеребренными зеркалами, который был скрещен со спектрографом, имеющим призму постоянного отклонения.

Они получили данные, близкие к тем, которые получил Астон (Aston, 1933) при масс-спектрометрическом анализе (табл. 57).

Таблица 57

Сравнение методов определения изотопного состава свинца

Метод измерения	Изотопный состав свинца, %			
	204	206	207	208
Спектральный (Rose and Stranathan, 1936) . . . . .	0.8	26.3	21.3	51.8
Масс-спектрометрический (Aston, 1933) . . . . .	1.5	28.3	20.1	50.1

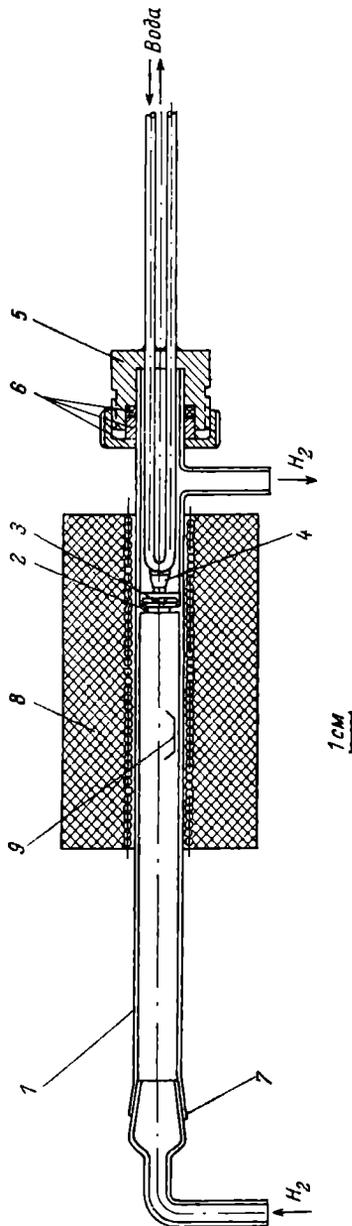
Через год Крокер (Crooker, 1936) получил результаты, хорошо совпадающие с данными Розе.

\* Для более полного представления о технике спектрального изотопного анализа см. обзорные работы Стриганова (1956), Макнелли (McNally, 1952) и Толанского (1955), в которых обобщаются теория и методы изотопного спектрального анализа.

В 1957 г. появилась работа Броуди, Томкинса и Фреда по изотопному спектральному анализу свинца и урана (Broudy et al., 1957). Они изучали изотопный состав образцов свинца и урана с помощью спектрометра с интерферентром Фабри—Перо и фотоэлектрической регистрацией.

Для выделения линии свинца применялся спектрограф с дифракционной решеткой и дисперсией 1.6 Å в первом порядке. В качестве прибора высокой разрешающей силы использовался интерферентром Фабри—Перо с пластинами диаметром 25 мм и расстоянием между ними 10 мм. Точность спектрального метода по сравнению с масс-спектрометрическим оказалась значительно ниже.

В настоящее время усилия исследователей направлены на повышение точности и увеличение чувствительности анализа. В этом направлении сделаны крупные успехи. Если первые работы требовали для анализа нескольких граммов соли свинца ( $PbJ_2$ ,  $PbO$ ,  $PbCl_2$ ) и точность едва достигала  $\pm 30\%$ , то в настоящее время необходимое количество образца снижено до 50—100 мкг для определения изотопного состава с точностью  $\pm 5\%$ .



Фиг. 42. Схема установки для нанесения металлического свинца на мишень.

1 — кварцевая трубка, диаметром 10—12 мм; 2 — кварцевая дифракционная решетка с отверстием диаметром, равным диаметру рабочей поверхности полного катода; 3 — мишень диаметром 7,5 мм; 4 — канал охлаждающего для мишени; 5 — охлаждающий канал; 6 — холодильник; 7 — кварцевый шпиф; 8 — кварцевая печь; 9 — лодочка.

Общая схема установки для спектрального изотопного анализа, выполненная Каштаном (Каштап и др., 1960) по типу установки Зайделя и Жиглинского (Калитиевский, Чайко, 1956; Жиглинский, 1957; Zajdel et al., 1958), приведена на фиг. 41.

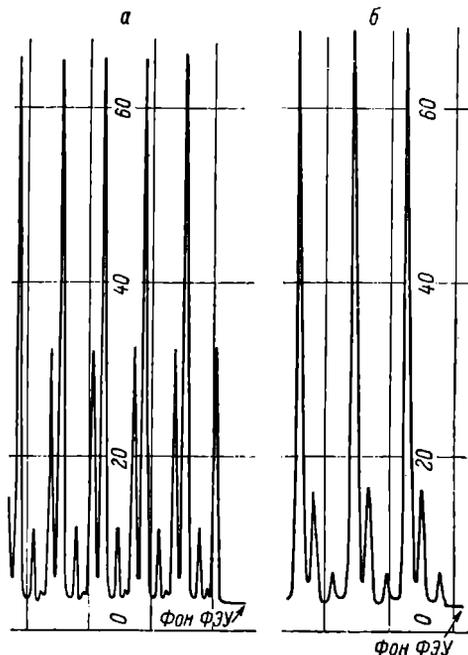
Установка состоит из монохроматора ИСП-51, разрядной трубки, вакуумной системы, интерферометра Фабри—Перо, представляющего собой кварцевые клинья с нанесенными 6—7 диэлектрическими слоями, с коэффициентом отражения до 85—90% и коэффициентом поглощения 2—5%, фотоумножителя и регистрирующей радиотехнической схемы. При использовании разрядной трубки с полым катодом весьма существенным является способ внесения исследуемого образца, чем в значительной мере определяются такие важные характеристики метода, как: 1) величина навески анализируемого элемента; 2) стабильность свечения аналитической линии; 3) величина сплошного фона, обусловленного молекулярными и сплошными спектрами, излучаемыми в разрядной трубке с полым катодом.

Каштан и другие (1960) показали, что наиболее эффективным является внесение свинца в рабочее пространство полого катода в виде металла. С помощью пирохимического метода (схема установки приведена на фиг. 42) на мишень наносится 50—100 мкгр металлического свинца, и последняя помещается в полый катод. На фиг. 43 приводится фотография участков ленты самописца ЭПП-09. Регистрограммы сверхтонкой структуры линии  $PbI \lambda 4057.8 \text{ \AA}$ , рисуемой эталоном Фабри—Перо толщиной 15 мм, получены на 100 мкгр металлического свинца при токе 7 мА. Регистрограмма *a* относится к случаю обыкновенного свинца, а регистрограмма *б* — радиогенного. Фон на регистрограммах обычно является постоянным и составляет соответственно 0.7 и 0.6% от суммарной интенсивности всех компонент. На регистрограммах видна также высокая стабильность свечения аналитической линии, что создает хорошую воспроизводимость результатов изотопного анализа свинца в виде металла. Например, для изотопов с относительным содержанием 20% и более воспроизводимость составляет 0.3—0.5% вместо 2—3%, как это обычно имеет место при работе с солями свинца.

Основное преимущество спектрального изотопного анализа в его высокой производительности. Один анализ может быть выполнен в 3—4 раза быстрее, чем на масс-спектрометре.

Недостатком метода, лимитирующим его применение для геохронологии, является пока малая точность, особенно при определении изотопов, имеющих малую распространенность.

При распространенности изотопа порядка процента ошибка в лучшем случае составляет  $\pm 5\%$ , а при распространенности в десятые и сотые доли процента ошибка может достигать  $\pm 100\%$  и более, в то время как для основных изотопов свинца, имеющих распространенность в десятки процентов, абсолют-



Фиг. 43. Регистрограммы сверхтонкой структуры линии  $PbI$  4057.8 Å полученные при навеске 100 мкг.

а — для образца обыкновенного свинца; б — для образца радиогенного свинца.

ная ошибка определения близка ошибке при масс-спектрометрическом анализе.

В настоящее время масс-спектрометрический метод определения изотопного состава свинца для целей определения абсолютного возраста минералов является более пригодным вследствие своей значительно большей точности.

Однако в дальнейшем с развитием техники спектрального изотопного анализа может оказаться более выгодным определять изотопный состав свинца на спектральной установке вследствие ее преимуществ в отношении скорости анализа

## § 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЙ

### Разновидности свинцового метода

Свинцовый метод определения абсолютного возраста является одним из наиболее старых и изученных радиоактивных методов.

Этот метод объединяет целую серию разновидностей, отличающихся между собой как методами анализа, так и способом вычисления возраста.

В табл. 58 приводятся принятые в настоящее время константы распада радиоактивных изотопов, по содержанию которых в минерале или породе вычисляется возраст по свинцовому методу.

Таблица 58

Константы, применяющиеся при вычислении возраста свинцовым методом

Изотопы	Константы распада, $\lambda$	Период полураспада, T
$U^{238}$ . . . . .	$0.154 \cdot 10^{-9}$ лет <sup>-1</sup>	$4.5 \cdot 10^9$ лет
$U^{235}$ . . . . .	$0.972 \cdot 10^{-9}$ лет <sup>-1</sup>	$7.1 \cdot 10^8$ лет
$Th^{232}$ . . . . .	$0.0499 \cdot 10^{-9}$ лет <sup>-1</sup>	$1.4 \cdot 10^9$ лет
$Pb^{210}$ (RaD) . . . . .	$9.98 \cdot 10^{-10}$ сек. <sup>-1</sup>	22.5 лет
$Pb^{210}$ (RaE) . . . . .	$1.608 \cdot 10^{-6}$ сек. <sup>-1</sup>	4.989 дня
$Pb^{210}$ (RaF) . . . . .	$5.800 \cdot 10^{-8}$ сек. <sup>-1</sup>	134.374 дня
$Pb^{211}$ (AcB) . . . . .	$3.200 \cdot 10^{-4}$ сек. <sup>-1</sup>	36.1 мин.
$Pb^{212}$ (ThB) . . . . .	$1.816 \cdot 10^{-5}$ сек. <sup>-1</sup>	10.67 час.

Примечание. Отношение изотопов в земной коре в настоящее время:  $U^{238}/U^{235} = 139$ ,  $Th/U = 3.7$ ,  $Pb/U = 5.3$ ,  $U^{238}/Pb^{206} \cong 14$ .

Свинцово-урановый метод. С помощью этого метода впервые Болтвуд (Boltwood, 1907) вычислил возраст уранового минерала.

В Советском Союзе первые определения возраста выполнил Ненадкевич (1926) для уранинитов из пегматитов.

До 1939 г. под «свинцовым методом» понимали определение возраста по отношению содержания свинца к урану или торию или к обоим материнским элементам в исследуемом минерале.

Сравнительно небольшие возрасты минералов обычно вычислялись по приближенным формулам, в которых не учитывался распад материнских веществ за прошедшее время.

В качестве простейшего случая можно рассмотреть определение возраста минерала, содержащего уран без тория. При распаде урана со скоростью, определяемой величиной  $\lambda_U$ , образуется свинец. Если мы примем значение для  $\lambda_U$ , выраженное в миллионах лет, то найденное количество урана в граммах (U), умноженное на  $\lambda_U$ , выражает количество свинца, образующееся в минерале в течение миллиона лет. Найденное количество свинца RaG в граммах накопилось за время, равное

$$\frac{\text{RaG} \cdot 238}{U \cdot \lambda_U \cdot 206} \text{ млн лет.}$$

Таким образом можно найти приближенный возраст исследуемого минерала. Рассуждая аналогичным образом, вычисляем приближенный возраст минерала, содержащего торий без урана. В этом случае формула напишется следующим образом:

$$\text{Приближенный возраст} = \frac{\text{ThD} \cdot 232}{\text{Th} \cdot \lambda_{\text{Th}} \cdot 208} \text{ млн лет.}$$

При одновременном наличии в минерале урана и тория приходится один из элементов выразить в виде эквивалента (по активности) другого. Так, например, количество тория умножают на отношение констант  $\lambda_U/\lambda_{\text{Th}}$  и получают эквивалентное торию количество урана. В окончательном виде формула для вычисления приближенного возраста в этом случае будет:

$$\text{Приближенный возраст} = \frac{\text{Pb}}{U + K \text{Th}} \cdot C \text{ млн лет,} \quad (7)$$

где Pb — найденное количество свинца; U — найденное песочное количество урана; Th — найденное весовое количество тория;  $K = \lambda_U/\lambda_{\text{Th}}$ ;  $C = \frac{1.155}{\lambda_U}$ , выраженное в миллионах лет; здесь 1.155 есть отношение атомных весов урана и свинца.

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

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

где  $K'' = \frac{\lambda_{\text{Th}}}{\lambda_U}$  и  $C'' = \frac{1.115}{\lambda_{\text{Th}}}$ ; 1.115 — отношение атомных весов тория и свинца. Приближенные формулы могут быть использованы лишь при вычислении возраста до 200 млн лет.

В этом случае ошибка составляет около 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Если приходится вычислять большие возрасты, то необходимо дополнительно учитывать: 1) образующийся AcD в результате распада актиниевого ряда, 2) распад материнского вещества за протекшее время, 3) различную скорость распада урана и тория, вследствие чего эквивалентное их выражение оказывается неправильным.

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

$$\left. \begin{aligned} U_t &= (U + 1.155 \text{ RaG}) e^{-\lambda U t}; \\ \text{Th}_t &= (\text{Th} + 1.115 \text{ ThD}) e^{-\lambda \text{Th} t}; \\ \text{AcU}_t &= (\text{AcU} + 1.135 \text{ AcD}) e^{-\lambda \text{AcU} t}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где коэффициенты 1.155, 1.115 и 1.135 являются отношениями масс изотопов:  $U^{238}/\text{Pb}^{206}$ ,  $\text{Th}^{232}/\text{Pb}^{208}$ ,  $U^{235}/\text{Pb}^{207}$ .

Из уравнений (8) легко найти значения для различных изотопов свинца:

$$\left. \begin{aligned} \text{RaG} &= \frac{U}{1.155} (e^{\lambda U t} - 1); \\ \text{ThD} &= \frac{\text{Th}}{1.115} (e^{\lambda \text{Th} t} - 1); \\ \text{AcD} &= \frac{\text{AcU}}{1.135} (e^{\lambda \text{AcU} t} - 1). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

С другой стороны, имеется равенство

$$\text{Pb} = \text{RaG} + \text{ThD} + \text{AcD}.$$

Отсюда получается:

$$\text{Pb} = \frac{U}{1.155} (e^{\lambda U t} - 1) + \frac{\text{Th}}{1.115} (e^{\lambda \text{Th} t} - 1) + \frac{\text{AcU}}{1.135} (e^{\lambda \text{AcU} t} - 1).$$

Решение этого уравнения производится с помощью номограммы.

**Рентгеноспектральный метод.** Этот метод является разновидностью обычного свинцово-уранового метода. Он отличается методом анализа урана, тория и свинца в исследуемом образце.

Рентгеноспектральный метод определения отношений  $\text{Pb}/U$  и  $\text{Pb}/\text{Th}$  предложен Боровским (1948).

Так как при вычислениях возраста по формуле (7), абсолютные количества урана, тория и свинца можно заменить их отношениями, т. е.

$$t = C \frac{\text{Pb/U}}{1 + K^{\text{Th/U}}}, \quad (10)$$

то это в значительной степени упрощает и ускоряет рентгено-спектральный анализ. В основе эмиссионного метода количественного рентгеноспектрального анализа лежит тот факт, что отношение интенсивностей спектральных линий  $I_1$  и  $I_2$  исследуемых элементов пропорционально относительному количеству атомов элементов  $P_1$  и  $P_2$  в смеси, помещенной на анод рентгеновской трубки.

$$P_1/P_2 = qI_1/I_2.$$

Регистрация интенсивностей проводится каким-либо из фотографических методов (интенсивность почернения или определение ширины спектральной линии).

Для установления коэффициента  $q$  необходимо выполнить ряд анализов на искусственно приготовленных смесях.

Практически анализ минералов проводится следующим образом: на антикатод рентгеновской трубки наносится 4—8 мг тонко измельченной пробы образца и снимаются эмиссионные рентгеновские спектры Pb, Th и U. Полученные спектры фотометрируются на регистрирующем микрофотометре. По микрофотограммам проводится непосредственное измерение ширины линий соответствующих элементов, позволяющих при помощи небольших вычислений или специальных графиков получать количественные отношения этих трех элементов.

В табл. 59 приведены определения отношений радиоэлементов по рентгеноспектральному и химическим методам.

Т а б л и ц а 59

Сравнение определений радиоэлементов рентгеноспектральным и химическим методами (Боровский, Бспалова, 1955)

Образец	Рентгеноспектральное определение		Химическое определение	
	Pb/Th	Pb/U	Pb/Th	Pb/U
Уранинит . . . . .	0.31	0.16	0.295	0.17
Монацит . . . . .	0.134	—	0.12	—
Самарскит . . . . .	—	0.032	—	0.03

Рентгеноспектральный метод был изучен Боровским и Беспаловой (1955) — на браннерите, монаците, фергусоните, самарските, оранжите и других минералах, были получены удовлетворительные результаты. Преимущества этого метода заключаются в быстроте проведения анализа и небольшом количестве исследуемого образца.

Область применения рентгеноспектрального метода распространяется на минералы, содержащие не менее 0.1% свинца.

Одним из интересных свойств рентгеноспектрального метода является возможность определения отношений  $Pb/Th$  и  $Pb/U$  в отдельных частях минерала, что открывает широкие перспективы для исследования процессов миграции этих радиоэлементов. Существенным недостатком этого метода является то, что вычисление возраста производится по суммарному свинцу. Возможно, в дальнейшем удастся сочетать рентгеноспектральный метод с изотопным анализом свинца, тогда можно будет с успехом его применять в тех случаях, когда имеется мало материала для анализа.

В последнее время свинцово-урановый метод применяется в виде альфа-свинцового метода (Larsen et al., 1950, 1952).

В тех случаях, когда акцессорные минералы практически не содержат обыкновенного свинца, возраст можно определять по отношению общего количества свинца к содержанию тория и урана, согласно приближенному уравнению

$$t = \frac{C Pb^*}{\alpha} \cdot 10^6 \text{ лет}, \quad (11)$$

где  $Pb^*$  — содержание радиогенного свинца в граммах на тонну;  $\alpha$  — радиоактивность минерала в миллиграмм<sup>-1</sup>, час.<sup>-1</sup>;  $C$  — константа, которая меняется для различных отношений  $Th/U$  и равна 2480 для циркона, 2180 — для апатита и 2453 — для сфена. Если в минерале содержится только уран, то  $C = 2600$ , а если только торий, то  $C = 4190$ .

Этот метод в США распространен довольно широко, но он не может претендовать на сколько-нибудь большую точность и позволяет получить лишь ориентировочные данные для возраста. В дальнейшем с развитием техники изотопного анализа безусловно отпадет надобность в применении свинцового метода в таком виде.

Тугаринов с сотрудниками (1957) предложили для некоторых минералов, например из пегматитов Слюдянки, не вводить поправку на обыкновенный свинец, даже если он там и присутствует, основываясь на том, что в данном случае происходит изотопный обмен между радиогенным и обыкновенным свин-

цом, приводящий к замене в минерале радиогенного свинца обыкновенным. Но такое представление базируется главным образом на совпадении значений возраста, полученных свинцовым методом, с геологическими данными, а это, возможно, является случайным. В настоящее время является несомненным, что результаты определения возраста свинцово-урановым методом без изотопного анализа свинца нельзя считать достоверными.

Изотопный свинцово-урановый метод является наиболее точным. Он был впервые предложен Пигготом (Piggot, 1928) и количественно обоснован Ниром (Nier, 1939).

Масс-спектрометрический анализ свинца дает возможность учесть количество обыкновенного свинца, загрязняющего радиоактивный минерал, причем если количество обыкновенного свинца невелико, судя по массе свинца 204 или в урановых минералах, не содержащих тория, — по массе свинца 208, то эту добавку можно учесть, зная приблизительно изотопный состав обыкновенного свинца этого возраста с достаточно высокой степенью точности. Если минералы содержат большое количество первичного или примесного свинца, необходимо точно знать его изотопный состав. Соотношение изотопов в таком свинце может быть определено по изотопному составу свинца из свинцового минерала, находящегося в ассоциации с определяемым урановым минералом, при условии, что оба образца были образованы одновременно.

Число атомов  $N_{Pb}$  изотопа свинца, накопившееся за время  $t$ , равно:

$$N_{Pb} = N_0 - N_t,$$

где  $N_0$  и  $N_t$  — число атомов материнского элемента, находящегося в минерале соответственно в момент времени  $t=0$  и после прошедшего времени  $t$ .

Согласно закону радиоактивного распада,

$$N_0 = N_t e^{\lambda t},$$

$$N_{Pb} = N_t e^{\lambda t} - N_t = N_t (e^{\lambda t} - 1),$$

далее получаем следующие уравнения, связывающие числа атомов радиогенных изотопов свинца с числами атомов соответствующих материнских изотопов урана и тория:

$$N_{Pb^{206}} = N_{U^{238}} (e^{\lambda U^{238}} - 1), \quad (12)$$

$$N_{Pb^{207}} = N_{U^{235}} (e^{\lambda U^{235}} - 1), \quad (13)$$

$$N_{Pb^{208}} = N_{Th^{232}} (e^{\lambda Th^{232}} - 1). \quad (14)$$

Эти уравнения легко решить относительно  $t$ .  
Например, по уравнению 12

$$e^{\lambda_{U^{238}} t} = 1 + \frac{N_{Pb^{206}}}{N_{U^{238}}},$$

откуда

$$\lambda_{U^{238}} t = \ln \left( 1 + \frac{N_{Pb^{206}}}{N_{U^{238}}} \right).$$

После перехода к обычным логарифмам уравнение будет иметь следующий вид:

$$t = \frac{2.303}{\lambda_{U^{238}}} \cdot \lg \left( 1 + \frac{N_{Pb^{206}}}{N_{U^{238}}} \right) \text{ лет.}$$

Аналогичным образом напишется уравнение и для отношений  $Pb^{207}/U^{235}$  и  $Pb^{208}/Th^{232}$ :

$$t = \frac{2.303}{\lambda_{U^{235}}} \cdot \lg \left( 1 + \frac{N_{Pb^{207}}}{N_{U^{235}}} \right) \text{ лет,}$$

$$t = \frac{2.303}{\lambda_{Th^{232}}} \cdot \lg \left( 1 + \frac{N_{Pb^{208}}}{N_{Th^{232}}} \right) \text{ лет.}$$

После перехода к весовым количествам в граммах имеем:

$$t = 15.0 \cdot 10^9 \cdot \lg \left( 1 + \frac{1.155 Pb^{206}}{U^{238}} \right) \text{ лет.}$$

Аналогично

$$t = 2.37 \cdot 10^9 \cdot \lg \left( 1 + \frac{1.135 Pb^{207}}{U^{235}} \right) \text{ лет,}$$

а учитывая, что  $U^{238}/U^{235} = 139$ , имеем:

$$t = 2.37 \cdot 10^9 \cdot \lg \left( 1 + \frac{158 Pb^{207}}{U^{238}} \right) \text{ лет.}$$

Соответственно для тория —

$$t = 46.2 \cdot 10^9 \cdot \lg \left( 1 + \frac{1.115 Pb^{208}}{Th^{232}} \right) \text{ лет.}$$

Возраст вычисляется по этим уравнениям после введения поправки на содержание первичного или примесного свинца. Для облегчения расчетов составлены номограммы (например, фиг. 44), с помощью которых возможно производить определения возраста в интервале от 10 млн до 10 млрд лет.

Вычисление возраста по отношению  $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$  для урановых минералов, где много урана и свинца, наименее чувствительно к экспериментальным ошибкам. Недостатком метода вычисления возраста по отношению  $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$  является относительно небольшая распространенность  $\text{U}^{235}$ . Последнее обстоятельство особенно сказывается при введении поправки на присутствие обыкновенного свинца. После введения изотопного анализа свинцов стало возможным вычислять возраст по отношению  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ ; этот метод был назван изотопным свинцовым методом. Он основан на различиях в скоростях распада  $\text{U}^{235}$  и  $\text{U}^{238}$ . Из уравнения (12) имеем:

$$\frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{206}} = \frac{\text{U}^{235} (e^{\lambda_{\text{Ac}} \text{U}^t} - 1)}{\text{U}^{238} (e^{\lambda_{\text{U}}^t} - 1)}. \quad (15)$$

Решение этого уравнения выполнено графически (Мелентьев, 1955). На фиг. 44 каждому отношению  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ , обозначенному через  $r$ , отвечает соответствующий возраст.

Метод удельной активности свинца. Этот метод, являющийся одной из модификаций свинцового метода, был предложен Гаутермансом (Houtermans, 1951) и исследован Бегеманом и др. (Begemann et al., 1952).

Метод основан на измерении удельной активности свинца исходя из уравнения радиоактивного равновесия

$$\lambda_0 n_0 = \lambda_1 n_1, \quad (16)$$

где  $\lambda_0$  — константа распада родоначальника ряда;  $n_0$  — число наличных его атомов;  $\lambda_1 n_1$  — соответственно константа распада и число наличных атомов любого члена этого ряда, например, для

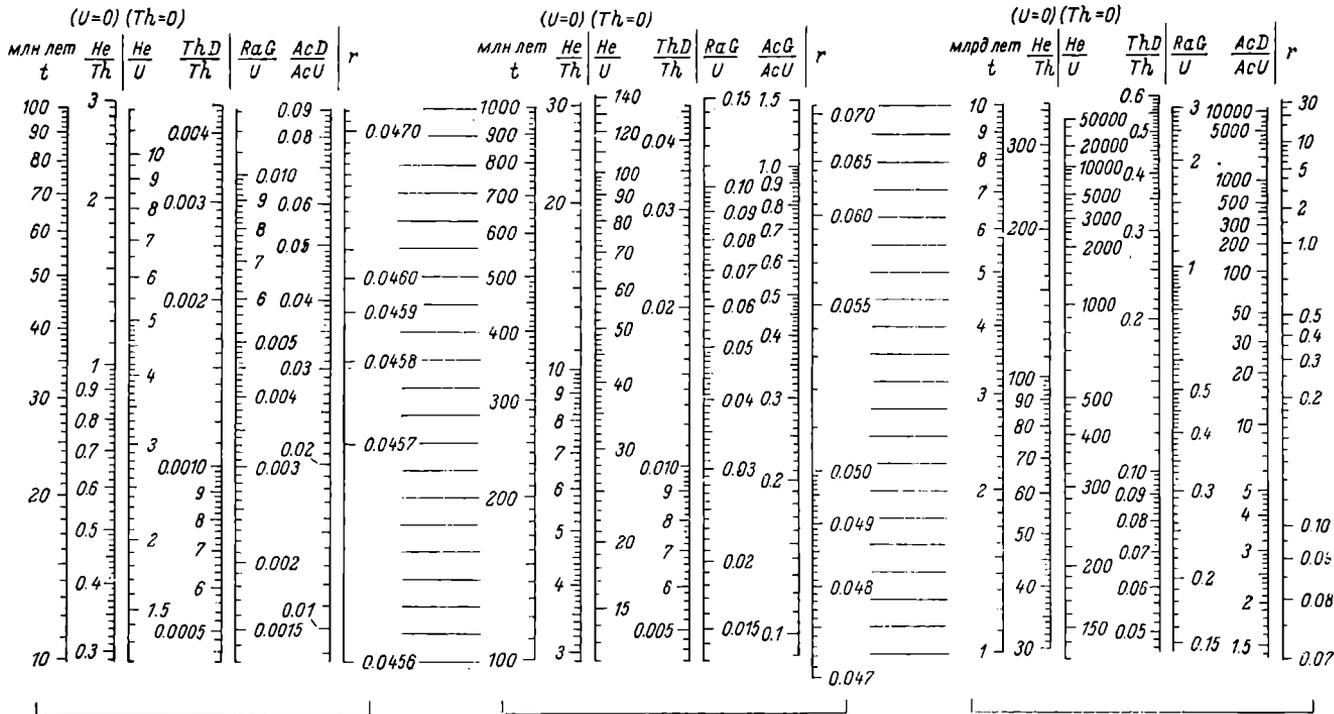
$$\frac{\text{RaD}}{\text{U}^{238}} = \frac{\lambda_{\text{U}^{238}}}{\lambda_{\text{RaD}}}.$$

Подставляя из (12)

$$\text{U}^{238} = \frac{\text{Pb}^{206}}{(e^{\lambda_{\text{U}}^t} - 1)},$$

имеем в числах атомов

$$\frac{\text{RaD}}{\text{Pb}^{206}} = \frac{\lambda_{\text{U}^{238}}}{\lambda_{\text{RaD}} (e^{\lambda_{\text{U}^{238}}^t} - 1)}. \quad (17)$$



Фиг. 44. Номограмма для вычисления возраста по отношениям  $He/Th$ ,  $He/U$ ,  $ThD/Th$ ,  $RaG/U$ ,  $AcD/U$ .  
 Буквой  $r$  обозначено отношение  $AcD/RaG$ .

Если учесть накопление  $Pb^{207}$ , уравнение примет следующий вид:

$$\frac{\text{Число распадов RaD/сек.}}{\text{мг (Pb}^{206} + \text{Pb}^{207})} = \frac{139 \cdot 6.0227 \cdot 10^{23} \lambda_{U^{238}}}{139 \cdot 206.051 (e^{\lambda U^{238}t} - 1) + 207.054 (e^{\lambda AcU^t} - 1)} \quad (18)$$

В урановом ряду имеется два радиоактивных изотопа свинца: RaB и RaD. В актиниевом и ториевом рядах — соответственно AcB и ThB. Следовательно, возраст можно определять по одному из соотношений: RaD/Pb, RaB/Pb, AcB/Pb и ThB/Pb.

Для облегчения расчетов по формуле (18) пользуются номограммами или таблицами. Например, табл. 60 показывает зависимость от возраста удельной активности свинца по RaD, отношения числа атомов  $Pb^{206}/Pb^{207}$  и отношения масс Pb/U (в %) от возраста минерала.

Таблица 60

Зависимость удельной активности свинца от возраста (Begemann, Buttlar, Houtermans, Isaak, Picciotto, 1952)

Возраст, млн лет	Число распадов RaD, сек. на 1 мг Pb	Отношение числа атомов $Pb^{206}/Pb^{207}$	Отношение масс Pb:U, %	Возраст, млн лет	Число распадов RaD, сек. на 1 мг Pb	Отношение числа атомов $Pb^{206}/Pb^{207}$	Отношение масс Pb:U, %
100	877.6	20.90	1.395	1100	71.86	13.20	17.03
200	434.6	20.08	2.816	1200	65.12	12.55	18.79
300	286.9	19.18	4.266	1300	59.40	11.93	20.60
400	213.0	18.35	5.745	1400	54.50	11.33	22.45
500	163.0	17.55	7.285	1500	50.24	10.75	24.35
600	139.1	16.77	8.796	1600	46.51	10.20	26.31
700	118.0	16.01	10.37	1700	43.21	9.663	28.32
800	102.2	15.27	11.98	1800	40.27	9.152	30.38
900	89.83	14.55	13.62	1900	37.64	8.662	32.51
1000	79.95	13.86	15.31	2000	35.25	8.193	34.71

При использовании этого метода нет необходимости в количественном выделении свинца, так как достаточно знать удельную активность выделенного препарата. Точно так же нет необходимости количественно определять содержание урана и тория.

В табл. 61 сравниваются данные, полученные свинцово-урановым методом и методом удельной активности свинца. Наблюдается хорошее совпадение результатов.

Следует отметить, что чувствительность метода RaD/Pb сравнительно невысокая. При возрасте минерала в 200 млн лет 1 мг радиогенного свинца испускает 260 000 импульсов RaE за 1 мин.

Таблица 61

Сравнение метода удельной активности свинца со свинцово-урановым методом (Begemann, Buttler, Houtermans, Isaak, Picciotto, 1952)

Метод определения	№ образца	Pb/U	Возраст, млн лет
Классический . . . . .	1	9.0	614
Pb/U . . . . .	2	10.0	676
RaD/Pb . . . . .	1	9.35	631
	2	10.10	680

Для проведения анализа уранинитов с возрастом в 600—700 млн лет достаточна навеска в 5 мг, что приблизительно соответствует 0.5 мг свинца. Если же измерения производить по полонию (RaF), то для измерения вполне достаточно  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мг свинца.

Методу удельной активности свинца присущи недостатки классического свинцово-уранового метода, так как он не позволяет оценить количество обыкновенного свинца, присутствующее в данном минерале.

В минералах, содержащих торий, можно определить отношение свинца к торию по нарастанию (в первые 24 часа) активности ThB+ThC. Это дает возможность измерить отношение Th/U (по ThB/RaD).

В докладе Чердынцева на Первом методическом совещании Комиссии по определению абсолютного возраста в 1957 г. был приведен ряд определений возраста для различных радиоактивных минералов по отношению ThB/Pb и RaD/Pb, но полученные данные не были сопоставлены с результатами, полученными другими известными методами определения возраста.

Сочетание метода RaD с масс-спектрометрическим анализом должно привести к весьма положительным результатам. Во-первых, в этом случае сохраняются все преимущества метода RaD (возможность неколичественно выделять свинец, не требуется определять содержащая U и Th), во-вторых, учитывается возможность загрязнения минерала обыкновенным свинцом по массе Pb<sup>204</sup> и, в-третьих, появляется возможность опре-

деления возраста по трем независимым отношениям:  $\text{RaD}/\text{Pb}^{206}$ ,  $\text{ThB}/\text{Pb}^{208}$  и  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ .

Следует, однако, учесть, что RaD может находиться в ином состоянии, чем стабильные изотопы свинца, в результате чего может наблюдаться различная выщелачиваемость и вычисленный возраст может оказаться неправильным.

#### Определение свинцовым методом возраста по минералам

Возраст минерала показывает время, протекшее с окончания его кристаллизации до настоящего момента. При этом следует иметь в виду, что образующийся минерал или порода может захватывать из материнского субстрата свинец, накопившийся до момента его кристаллизации. Это осложнение в методе можно обойти введением соответствующих поправок на обыкновенный свинец.

Возраст минералов может определяться с помощью любой из указанных выше разновидностей свинцового метода.

Имеется ряд критериев пригодности минерала для определения его возраста. Как мы ранее указывали, пригодность минерала определяется главным образом его сохранностью. Эльсворт (Ellsworth, 1925, 1930) указал на химические и физические особенности уранинита, характеризующие степень его сохранности. При изменении минералов происходит окисление урана, а также увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Помимо химических изменений, происходят также изменения физические: изменяется удельный вес, понижается твердость, меняется оттенок цвета минерала, теряется металлический блеск. Эти же химические и физические критерии до некоторой степени применимы и к другим урановым минералам, но не всегда оправдывают себя. Одним из самых существенных критериев является эманирование минерала. Значительный коэффициент эманлирующей способности является показателем степени его измененности. Исследования выщелачиваемости показывают, что и это явление также может стать критерием при определении сохранности образца. Точно так же, как и в первом случае, большой процент выщелачиваемости указывает на плохую сохранность образца. Определение отношений  $\text{Ra}/\text{U}$ ,  $\text{Ac}/\text{AcU}$  и т. д. позволяет судить о степени равновесия в минерале, а следовательно, и о степени его сохранности.

Поэтому целесообразно, помимо химического анализа, производить также детальное радиоактивное изучение минерала. Такое изучение автор предложил обозначать термином «радио-химический анализ» (Старик, 1936а).<sup>1</sup>

Вторым существенным вопросом применимости свинцового метода к тем или иным минералам является степень их загрязненности посторонним свинцом. Как мы уже неоднократно указывали, это обстоятельство может привести к значительным искажениям возраста.

Микроскопическое изучение с целью обнаружения включений свинцовых минералов не всегда дает правильный ответ о пригодности данного минерала для определения возраста. В этом отношении интересны работы Керра (Kerr, 1936), который обнаружил галенит в уранините, свинец которого являлся чистым  $Pb^{206}$ , а также аналогичные исследования Жирова и других (1957a) (см. табл. 77).

Критерием правильности определения возраста свинцовым методом может явиться схождение возрастов по различным изотопным отношениям —  $Pb^{206}/U^{238}$ ,  $Pb^{207}/U^{235}$ ,  $Pb^{207}/Pb^{206}$  и  $Pb^{208}/Th^{232}$  — для одного и того же минерала и схождение результатов определений возраста по различным минералам разными методами.

Далее указываются минералы, для которых определен возраст и охарактеризована степень их пригодности.

**У р а н и н и т ы и и х р а з н о в и д н о с т и.** Как правило, все ураниниты, имеющие хорошую сохранность, пригодны для определения возраста. Следует иметь в виду, что ураниниты очень легко поддаются выветриванию. Имеются случаи, когда различные части одного и того же куска минерала показывают различный возраст. В случае, если в уранинитах содержится торий, возраст по отношению  $Pb^{208}/Th^{232}$  часто оказывается завышенным. Большинство исследованных уранинитов не содержит значительных количеств постороннего свинца, но иногда отдельные образцы из одного и того же месторождения оказываются в значительной степени измененными за счет метаморфизма (стр. 213).

Продукты изменения уранинита и смолки не могут быть использованы для определения возраста. Во всех исследованных случаях они показывают возраст, отличающийся от результатов, полученных по хорошо сохранившимся уранинитам. Обычно найденный возраст является завышенным.

**Т о р и а н и т.** Изучены торианиты Цейлона и Мадагаскара. Так как в торианитах, помимо тория, содержится до 10% урана, возраст вычисляется по всем изотопным соотношениям. В ряде случаев получается довольно хорошее согласие между вычисленными возрастaми. Минерал пригоден для определения возраста при условии хорошей его сохранности.

**Н и о б о т а н т а л а т ы и т и т а н о т а н т а л о н и о б а т ы.** Определения возраста производились по следующим

минералам: эвксенит, блонстрадин, поликраз, линдокит, пироклор, гатчеттолит, самарскит, эльсвортит, виикит, нуолайт, тоддит, кальцио-самарскит, аннеродит, иттротанталит, фергуссонит, хлопинит, колумбит.

Минералы этой группы значительно менее подвержены выветриванию, чем ураниниты. Однако полученные результаты показывают, что в ряде случаев имеет место потеря свинца. Эти минералы довольно редко используются для определения возраста. В зависимости от разновидности минерала правильный возраст может быть получен либо по свинцово-ториевому, либо по свинцово-урановым соотношениям.

**Ф о с ф а т ы.** Среди фосфатов представляет интерес монацит. Количество определений возраста по монацитам приближается к таковым по уранинитам. Полученные результаты большей частью являются достоверными. Монациты относятся к минералам, которые наиболее пригодны для определения возраста, так как, помимо своей, как правило, хорошей сохранности, они содержатся во всех гранитах в виде акцессорных минералов. По ксенотиму производятся определения возраста сравнительно редко. По-видимому, этот минерал является мало-пригодным для определения по нему геологического времени.

**С и л и к а т ы.** Определения возраста произведены по следующим минералам: торит, оранжит, ураноторит, макинтошит, торогуммит, гидроторит, фрайлит, циркон, циртолит, гадолинит, иттариалит, гомилит, тритомит, ортит, эшинит.

Многие из указанных минералов показывают заниженное значение возраста. Пригодными минералами могут в некоторых случаях являться торит, ортит и циркон. Для последнего минерала имеется очень много данных. Особенно часто его используют для определения возраста пород, где он является акцессорным минералом. Имеется много данных, где возраст по циркону находится в хорошем согласии с результатами определения возраста по другим минералам.

В табл. 62—65 приводятся примеры определения возраста по минералам разных типов. Там же приводятся радиохимические данные и изотопный состав свинца. Возраст определяется по соотношениям  $Pb^{207}/Pb^{206}$ ,  $Pb^{206}/U^{238}$ ,  $Pb^{207}/U^{235}$ ,  $Pb^{208}/Th^{232}$  и в некоторых случаях по  $Pb^{206}/Pb^{210}$ .

Приводимые в таблицах минералы являются наиболее пригодными для целей определения возраста.

**Введение поправок на обыкновенный свинец**

При определении возраста минералов и пород свинцовым методом в выделенном свинце иногда обнаруживается наличие обыкновенного свинца. Обыкновенный свинец, находящийся

Таблица 62

## Радиохимические данные, изотопный состав свинца и возраст некоторых урановых минералов

Местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн лет					Автор
	U	Th	Pb	204	206	207	208	$\frac{207}{206}$	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{208}{232}$	$\frac{206}{210}$	

## Ураниты

Гурон Клайм, Манитоба . . . . .	53.50	12.46	15.44	0.018	81.50	13.18	5.31	2490	1370	1980	1270	—	Wilson et al., 1956.
Витватерсранд, Южная Африка .	61.32	—	14.84	0.050	84.78	11.57	3.61	2070	1340	1650	2368	—	Collins et al., 1954.
Европ. часть СССР	55.9	1.28	16.58	0.005	89.30	10.04	0.64	1870	1760	1800	1800	—	Авдэйко, 1955.
Кейстон, южная Дакота, США . . . . .	64.55	2.93	17.01	0.003	89.9	8.0	1.15	1630	1580	1600	1440	—	Wetherill et al., 1956b.
Упльберфорс, Онтарио, Канада. . .	53.52	10.37	9.26	0.01	87.98	6.59	5.42	1035	1077	—	983	—	} Nier, 1939.
Перя Саунд, Онтарио, Канада . . . . .	69.0	2.95	10.8	0.0057	91.81	6.79	1.40	1030	1003	1025	945	—	
Сингер, Индия . . . . .	64.3	8.12	8.92	0.005	89.38	6.44	4.18	995	883	912	1003	—	
Конгер Тауншип, Онтарио, Канада	69.30	2.99	10.72	0.0069	91.96	6.66	1.38	990	994	993	897	—	Wilson et al., 1956.
Раджахстан, Индия	72.0	1.4	7.95	0.001	93.29	5.96	0.752	740	733	733	935	—	Holmes, 1950.

Таблица 62 (продолжение)

Местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн лет					Автор
	U	Th	Pb	204	206	207	208	$\frac{207}{206}$	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{208}{232}$	$\frac{206}{210}$	
Конго, Катанга, Африка . . . . .	73.78	0.016	6.27	0.01	93.6	5.79	0.32	676	576	593	—	650	Kulp et al., 1954.
Малакналина, Мадагаскар . . . . .	71.0	1.93	4.09	0.0009	93.72	5.31	0.965	480	400	598	450	—	
Келлогг, Айдахо, США . . . . .	22.81	—	3.7	0.540	69.20	12.42	17.84	750	710	750	—	—	Kerr, Kulp, 1952.
Коннектикут, Портленд, США . . . . .	79.12	2.98	3.07	0.013	93.54	4.95	1.50	328	268	266	239	—	
<b>Урановая смолка</b>													
Витватерсранд, Южная Африка . . . . .	62.02	—	14.36	0.10	85.4	11.38	3.15	1960	1282	1562	—	1290	Kulp et al., 1954.
Игл Майн, Атабаска, Канада . . . . .	27.95	0.0045	6.43	0.01	91.20	8.61	0.18	1523	1423	1450	—	1448	
Шинколовбе, Катанга, Конго . . . . .	74.9	—	6.7	—	94.25	5.70	0.042	610	616	—	—	—	Nier, 1939.
Эльдorado, рудник, Большое Медвежье озеро, Канада . . . . .	45.85	—	8.39	0.24	82.6	9.66	7.52	1251	1015	1088	—	1105	Kulp et al., 1954.
Верхний Гурон, Манитоба, США . . . . .	70.21	—	3.90	0.05	93.25	6.00	0.75	650	384	421	—	—	Nier, 1939.

Таблица 62 (продолжение)

Местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн лет					Автор
	U	Th	Pb	204	206	207	208	$\frac{207}{206}$	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{208}{232}$	$\frac{206}{210}$	
Большое Медвежье озеро, Канада . . .	52.32	0.004	10.51	0.056	89.02	8.69	2.23	1420	1251	1290	—	1208	Kulp et al., 1953.
Оз. Контакт, Канада	—	—	—	0.01	92.3	7.50	0.27	1212	840	942	864	—	Kulp et al., 1954.
Биверлодж Лэйк, Скачеван, Канада	8.21	0.0097	1.02	0.01	93.24	6.52	0.19	930	822	850	—	—	Wilson et al., 1956.
Голдфилдс, оз. Атабаска, Канада . . .	19.20	0.0026	1.24	0.01	94.43	5.20	0.38	400	444	437	—	—	Collins et al., 1954.
Яхимов, Чехословакия . . . . .	60.24	—	3.22	0.585	66.17	11.74	21.5	145	220	—	—	206	Nier, 1939.
Яхимов, Чехословакия . . . . .	59.7	0.05	2.35	0.44	73.89	9.85	15.78	120	200	190	—	—	Старпк, Собонович, 1957.
Сан-Сильвестр, Франция . . . . .	56.5	0.06	20	0.0553	92.90	5.26	1.78	157	146	147	—	—	Demay, 1953.
Мерисвейл, Юта, США . . . . .	7.70	—	0.207	0.105	85.89	9.76	4.36	—	9.8	24	—	—	Kulp et al., 1954.

Таблица 63

Радиохимические данные, изотопный состав свинца и возраст цирконов (Tilton, Davis, Wetherill, Aldrich, 1957)

Образец	Содержание, $10^{-6}$ г/г			Изотопный состав свинца ( $Pb^{208} = 100$ )			Количество обыкновенного свинца	Возраст, млн лет				Возраст слюды, млн лет	
	U	Th	Pb	204	207	208		$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{207}{206}$	$\frac{208}{232}$	K:Ar	Rb:Sr
Гранит, Редстон, Северный Хемпшир . . . . .	1113	375	32.5	—	4.85	11.25	0.4	187	184	140	190	185	182
Образец «А», пегматит, Викита, Оклахома . . . . .	2062	8120	376	0.295	10.10	1.29	33	520	527	550	506	500	480
Образец «В» пегматит, Викита, Оклахома . . . . .	414	1337	63.5	0.121	7.58	1.03	2.6	514	522	550	493	—	—
Пегматит, Цейлон . . . . .	1550	183	127	—	5.83	3.83	1.7	540	544	555	533	—	—
Гранит, Кейптаун, Южная Африка . . . . .	1065	177.5	66.5	0.365	11.17	17.75	14	330	356	530	238	600	530
Гранит, Тори-Хилл, Онтарио . . . . .	2650	2180	461	—	7.49	9.68	5.5	1030	1050	1090	390	—	—
Сиенят, Тори-Хилл, Онтарио . . . . .	781	—	123	—	7.22	10.79	1.5	940	960	1015	—	—	—
Пегматит, Кардифф, Онтарио . . . . .	3460	232	485	—	7.15	2.96	—	900	930	1000	990	1030	1010
Контакт, Натурал Бридж, Северный Уэлс . . . . .	774	—	127	—	7.68	4.04	1.6	1025	1065	1140	—	—	—
Пикс Пик, Колорадо . . . . .	277	319	33.3	0.174	9.60	26.0	3	624	707	980	313	1020	1030
Гранит, Ллако, Техас . . . . .	337	122	53.8	—	7.40	10.97	0.6	950	990	1070	890	1100	1100
Гранит, Багдад, Аризона . . . . .	2950	1413	338	0.215	10.98	14.33	40	630	770	1210	271	1390	1410
Гранит, образец «А», Карц Крик, Колорадо . . . . .	1041	281	210	0.512	16.46	22.78	54	925	1130	1540	530	—	—
Гранит, образец «В», Карц Крик, Колорадо . . . . .	—	—	—	0.537	17.80	31.51	—	—	—	1700	—	1310	1325

Таблица 64

## Радиохимические данные, изотопный состав свинца и возраст некоторых торневых минералов

Местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн лет				Автор
	U	Th	Pb	204	206	207	208	$\frac{207}{206}$	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{208}{232}$	
М о н а ц и т ы												
Южная Родезия, Бикита . . . . .	0.074	2.39	0.34	0.007	9.49	1.70	88.80	2680	2675	2680	2645	Holmes, 1954. Nier, 1939.
Гурон, Манитоба . . . . .	0.281	15.63	1.524	0.010	10.20	1.86	87.93	2590	3217	2839	1827	
Южная Родезия, Солсбери . . . . .	0.19	9.36	0.95	0.037	7.53	1.76	90.68	2650	2260	2470	1940	} Holmes, 1954.
Ируми Хиллз, Северная Родезия . . . . .	0.09	8.15	0.58	0.071	5.76	1.85	92.32	2620	2040	2330	1390	
Европ. часть СССР	0.0185	4.4	0.4	0.005	6.4	0.92	92.79	2330	3500	4150	1800	} Старик и др., 1957 г.
	0.134	8.64	0.805	0.035	5.99	1.04	92.80	1640	2130	1840	1840	
	0.069	11.26	1.03	0.023	3.00	0.59	96.39	1520	2500	2000	1850	
Казахстан	0.49	7.01	0.86	0.1	18.14	3.32	78.40	1710	1900	1800	1930	} Комлев и др., 1957.
	0.15	2.30	0.30	0.04	18.75	2.65	78.65	1640	2130	1830	1830	
Казахстан	0.075	5.16	0.073	0.043	5.04	0.89	94.02	285	305	300	292	} Комлев и др., 1957.
	0.093	4.70	0.077	0.064	6.66	1.17	92.15	—	338	—	328	

Таблица 64 (продолжение)

Местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн лет				Автор
	U	Th	Pb	204	206	207	208	207	206	207	208	
								206	238	235	232	
О р т и т ы												
Ингулец, Репиково, Украина . . . . .	0.025	0.86	0.12	—	8.11	1.60	90.29	2760	2410	2620	2620	} Виноградов и др., 1957а.
Саксагань, Репиково, Украина . . . . .	0.068	2.63	0.36	—	7.36	1.42	91.22	2620	2420	2610	2780	
Шпола, Украина . . .	0.02	1.23	0.085	0.11	11.08	2.42	86.5	1100	2270	1630	1140	
Алакурти, Карелия . .	0.071	1.10	0.123	0.055	15.8	2.43	81.7	1800	1700	1570	1880	} Жиров и др., 1957а.
Тэдино озеро, Карелия	0.204	1.49	0.175	0.119	34.4	5.3	60.2	1850	1850	1830	1430	
Койта-тундра, Карелия	0.23	1.75	0.17	0.054	35.65	4.52	59.8	1810	1700	1740	1230	Зыков, Ступни- кова, 1956.
Корбинский карьер, Приднeпровье . . . . .	0.046	1.50	0.190	0.061	8.76	2.23	88.94	2610	2100	2350	2320	} Комлев и др., 1959.
Подстенное, Придне- провье . . . . .	0.026	0.78	0.114	0.097	13.01	3.35	83.56	2560	3000	2720	2400	
Т о р и т ы												
Телемарк, Норвегия .	0.45	30.10	0.35	0.58	5.23	1.12	94.51	355	243	—	—	Nier, 1939.

Таблица 65

## Радиохимические данные, изотопный состав свинца и возраст некоторых ниоботитанотанталатов

Минерал, местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн лет				Автор
	U	Th	Pb	204	206	207	208	$\frac{207}{206}$	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{208}{232}$	
Самарскит, Спрюс Майн, Северная Каролина .	13.06	1.11	0.60	0.02	91.2	5.60	3.18	699	312	362	354	Wilson et al., 1956.
Самарскит, Гластонбери . . . . .	6.91	3.05	0.311	0.129	77.48	5.89	16.5	280	253	255	266	
Эвксенит, Калобож, Онтарио . . . . .	4.16	1.11	0.42	0.03	88.83	6.66	4.50	1010	642	732	337	Collins et al., 1954.
Викиит, Алакурти, Карелия, черная разность . . . . .	8.51	0.52	0.18	0.077	85.45	9.12	5.34	1550	130	237	175	Жиров и др., 1957а.
Викиит, Алакурти, Карелия, желтая разность . . . . .	8.14	0.66	0.44	0.06	59.74	13.62	25.60	1550	192	337	535	
Викиит, Алакурти, Карелия, черная разность . . . . .	7.12	0.75	2.42	0.16	82.38	10.01	7.46	1540	1800	1690	1300	Старик и др., 1957г.
Викиит, Алакурти, Карелия, темно-коричневая разность . . . . .	7.14	0.62	1.2	0.29	76.25	10.85	12.60	1480	870	1050	1170	
Викиит, Алакурти, Карелия, коричневая разность . . . . .	7.3	0.61	0.85	0.278	79.72	9.00	11.00	780	640	660	520	
Колумбит, Елисеевка, Украина . . . . .	0.074	0.05	0.062	0.24	76.43	15.72	7.60	2500	3300	2900	—	Собонович, 1958.

в минерале, можно учесть на основании содержания изотопа свинца  $Pb^{204}$ .

Как уже указывалось,  $Pb^{204}$  — не радиогенного происхождения, следовательно, не накапливается в природе и, таким образом, является мерой обыкновенного свинца.

Основным затруднением при введении поправки является правильный выбор изотопного состава обыкновенного свинца.

За основу принимается возраст данного образования, исходя из геологических представлений. Когда же возраст не поддается геологической оценке, введение подобной поправки существенно затрудняется. Многие исследователи вводят поправку на первичный свинец, определяя одновременно изотопный состав свинца в радиоактивных минералах и приуроченных к ним галенитах. Этот путь, помимо обычной спорности вопроса о приуроченности галенитов к той или иной формации, усложняется еще факторами миграции свинца и радиоэлементов.

Как правило, для урановых и ториевых минералов из пегматитовых жил загрязнение обыкновенным свинцом невелико и редко превышает несколько процентов. Наоборот, значительное загрязнение обыкновенным свинцом наблюдается в случае гидротермальных минералов, особенно тогда, когда имеет место наложение различных типов оруденения.

#### Влияние наличия первичного или примесного свинца на вычисляемый возраст

Для иллюстрации ошибки при вычислении возраста минерала с введением и без введения поправки на обыкновенный свинец приведем результаты, полученные Калпом (Kulp 1955a).

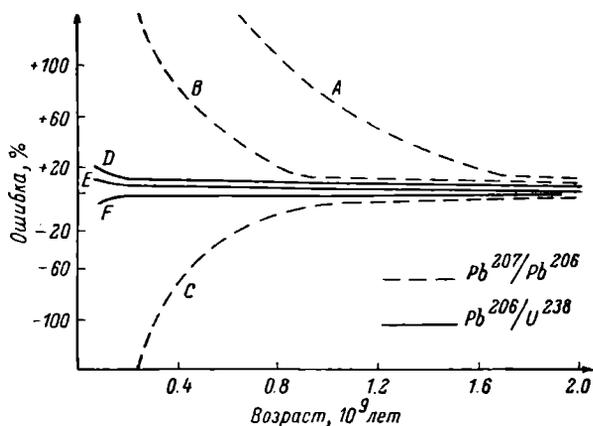
На фиг. 45 изображены ошибки вычисления возраста минералов различной продолжительности жизни с первоначальным отношением первичного свинца к урану, равным 0.008. График показывает колебания вычисленных возрастов по  $Pb^{207}/Pb^{206}$  и по  $Pb^{206}/U^{238}$  в случаях: 1) отсутствия поправки на обыкновенный свинец (кривые *A* и *D*) и 2) если поправка на обыкновенный свинец сделана, но с неопределенностью в выборе его изотопного состава. В своих расчетах Калп принимал значение колебания изотопного состава обыкновенного свинца для  $Pb^{206}$  в  $\pm 25\%$ , а для  $Pb^{207}$   $\pm 6\%$  (кривые *B*, *E*, *F*, *C*).

Из графика следует, что минералы с возрастом менее 600—700 млн лет невозможно датировать по отношению  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , а возраст молодых минералов по  $Pb^{206}/U^{238}$  может колебаться в пределах 15—20%.

Однако отношение обыкновенного свинца к урану может быть значительно больше, а неопределенность в изотопном составе обыкновенного свинца может для  $Pb^{206}$  превысить 100%.

Таким образом, для введения поправки следует точно знать изотопный состав обыкновенного свинца. Найти этот изотопный состав можно одним из методов, которые будут рассмотрены ниже.

Поправка на обыкновенный свинец может вноситься четырьмя путями на основе изотопного состава: 1) рудного свинца известного возраста, 2) свинца, выделенного из ассоциированного свинцового или породообразующего минералов, не содер-



Фиг. 45. Зависимость вычисленных значений возраста от наличия в минерале обыкновенного свинца.

жащих урана, 3) свинца, полученного расчетным путем, 4) постороннего обыкновенного свинца, выделенного из радиоактивного минерала.

*1-й путь.* По рудному свинцу можно вносить поправку, зная примерный возраст исследуемого минерала. Однако из всех проанализированных рудных свинцов примерно 30% обладает аномальным изотопным составом. Поэтому нет гарантий, что в том или ином минерале обыкновенный свинец не является аномальным.

В табл. 66 приведены изотопные составы рудного свинца различного возраста, которые обычно применяются при внесении поправок.

*2-й путь.* Поправка на обыкновенный свинец часто вносится на основании изотопного состава свинцов ассоциированного

галенита или породообразующего минерала. Вычисления совершенно аналогичны приведенным выше для случая внесения поправки по рудному свинцу.

В последнем случае нет необходимости в знании примерного возраста минерала для выбора поправки, как это имело место в предыдущем случае. Однако этот путь требует дополнительного анализа изотопного состава свинца, выделенного либо из ассоциированного галенита, либо из породообразующего минерала.

Таблица 66

Типовой пример внесения поправки на обыкновенный свинец в ураниите ( $U = 69.85\%$ ;  $Th = 0.44\%$ ;  $Pb = 6.81\%$ )

I. Изотопный состав свинца, %

	$Pb^{204}$	$Pb^{206}$	$Pb^{207}$	$Pb^{208}$
Измеренный изотопный состав свинца . . . . .	0.05	100	6.70	2.00
Рудный свинец с примерным возрастом в 500 — 700 млн лет	0.05	0.83	0.77	1.84
Радиоγενный свинец . . . . .	—	99.17	5.93	0.16
Радиогенный свинец (в %) . . . . .	—	94.18	5.64	0.15
Радиогенный свинец (вес. %) . . . . .	—	6.41	0.384	0.0102

II. Возраст по изотопным отношениям

	$Pb^{206}/U^{238}$	$Pb^{207}/U^{235}$	$Pb^{207}/Pb^{206}$	$Pb^{208}/Th^{232}$
Отношение изотопов . . . . .	0.092	0.768	0.0598	0.0232
Возраст, млн лет . . . . .	650	630	620	520

*3-й путь.* Если предположить, что в первичной магме свинец имел единый изотопный состав, то при застывании ее свинец вошел во все породообразующие минералы также с одинаковым изотопным составом. Конечно, это справедливо при условии, если время образования твердой фазы ничтожно мало по сравнению с временем существования этой породы.

Путем определения содержания урана, тория, свинца и его изотопного состава в нескольких породообразующих или акцессорных минералах, выделенных из одного образца породы, можно вычислить изотопный состав первичного свинца. Для

такого расчета достаточно иметь данные по двум минералам или по одному минералу и породе в целом (Соботович, 1960б).

Действительно, если найденное в первом минерале количество любого изотопа свинца  $d$ , кроме  $\text{Pb}^{204}$ , состоит из количества этого изотопа, содержащегося в свинце  $a$ , плюс количество этого изотопа, образовавшегося в результате радиоактивного распада  $x$ , а во втором минерале — соответственно из  $a' + x'$ , тогда отношение  $a : a'$  можно обозначить через  $\lambda$ , величина которой определяется соотношением количеств изотопа свинца  $^{204}$  в этих двух минералах. Количество радиогенной добавки  $x$  можно выразить с помощью соотношения количества радиоактивных изотопов в этих двух образцах. Таким образом, можно составить следующую систему уравнений:

$$a + \gamma x = d,$$

$$a' + x' = d',$$

$$a : a' = \lambda,$$

где

$$\lambda = \frac{\text{Количество Pb}^{204} \text{ в 1-м минерале}}{\text{Количество Pb}^{204} \text{ во 2-м минерале}},$$

$$\gamma = \frac{\text{Количество радиоактивного изотопа в 1-м минерале}}{\text{Количество радиоактивного изотопа во 2-м минерале}}.$$

Решая систему уравнений, получаем количество искомого изотопа свинца первичного происхождения для второго минерала:

$$a' = \frac{d - \gamma d'}{\lambda - \gamma}. \quad (19)$$

Для первого минерала количество изотопа свинца первичного происхождения будет

$$a = \lambda a'. \quad (20)$$

Подобные вычисления следует произвести для каждого изотопа, тогда получим изотопный состав первичного свинца данного природного образования.

В качестве примера приведем результаты, полученные вышеуказанным способом для первичного свинца гранита из Тори-Хилл (Онтарио), мономинеральные фракции которого были проанализированы Тилтоном и др. (Tilton et al., 1955) (табл. 67).

К сожалению, этими авторами торий определялся далеко не во всех минералах, поэтому полученное отношение

$Pb^{208}/Pb^{204}$  в свинце первичного происхождения является весьма приближенным.

Средний изотопный состав, вычисленный по всем возможным сочетаниям минералов и гранита, кроме трех аномальных случаев (табл. 68), близок к изотопному составу свинца, выделенному Тилтоном и другими из пегматоидного пертита, который принят ими за изотопный состав первичного свинца при вычислениях возраста этого гранита.

Т а б л и ц а 67

Изотопный состав первичного свинца из гранита Тори-Хилл  
(Соботович, 1960а)

№ п/п	Сочетание образцов по два	Изотопный состав свинца ( $Pb^{204} = 1$ )			Примечание		
		206	207	208			
1	Гранит (целиком)—пертит .	18.3	15.6	40.1	Средний изотопный состав первых пяти отношений следующий: $Pb^{204} = 1$ , $Pb^{206} = 16.8$ , $Pb^{207} = 15.4$ , $Pb^{208} = 40.1$ .		
2	» » магнетит	17.4	15.5	—			
3	» » апатит . .	15.1	15.3	—			
4	» » сфен I . .	16.7	15.3	—			
5	» » плагиоклаз	16.5	15.4	—			
6	» » сфен II .	—	—	40.2			
7	Пертит—магнетит . . . . .	18.6	15.6	—			
8	» апатит . . . . .	18.1	15.6	—			
9	» сфен I . . . . .	18.0	15.7	—			
10	» плагиоклаз . . . . .	18.0	15.7	—			
11	Магнетит—apatит* . . . . .	29.6	16.2	—		Аномально высок	
12	» сфен I* . . . . .	42.5	17.5	—			« »
13	» плагиоклаз . . . . .	17.7	15.5	—			« »
14	Апатит—сфен I* . . . . .	24.8	15.2	—			« »
15	Сфен I—плагиоклаз . . . . .	17.5	15.3	—			« »
	Среднее, за исключением случаев, отмеченных звездочкой . . . . .	17.4	15.4	40.1			

Значительный разброс полученных значений изотопного состава в табл. 67, вероятно, объясняется ошибками при количественном определении урана, тория и свинца, а также при масс-спектрометрическом измерении  $Pb^{204}$ . В то же время весьма вероятно, что такие расчеты не всегда позволяют установить истинный состав первичного свинца из-за происходивших вторичных процессов, в частности вследствие возможного изо-

топного обмена свинца за время существования этих минералов. Тем не менее подобными вычислениями в ряде случаев можно получить довольно близкое приближение к изотопному составу первичного свинца.

Значительно более сложным является установление изотопного состава примесного свинца в минералах. Применять изложенный выше метод вычисления возможно при условии, если выбранные минералы имеют один и тот же генезис и вся их история одинакова. С другой стороны, необходима большая точность как радиохимического анализа, так и определения распространенности изотопа  $Pb^{204}$ .

Загрязнение обыкновенным свинцом может происходить разными путями, причем примесный свинец может обладать аномальным изотопным составом. Например, на имеющееся оруденение свинца накладываются урановые или ториевые отложения, или, наоборот, зона урановой или ториевой минерализации пропитывается растворами, несущими свинец. В пределах ограниченной площади генетически связанные минералы могут иметь одинаковый изотопный состав примесного свинца. В этом случае, если сделать радиохимический анализ и определение изотопного состава свинца в двух минералах с различным отношением свинца к урану, можно найти изотопный состав примесного свинца по формулам (19) и (20).

Так, например, можно найти изотопный состав примесного свинца иоакхимстальской смолки (радиохимические данные приведены в табл. 68). По геологическим представлениям этот минерал мог претерпеть несколько циклов минерализации, поэтому полученный изотопный состав свинца отражает изотопный состав свинца последней стадии минерализации.

Так как торий в первом образце отсутствует, а во втором его чрезвычайно мало, то можно считать, что весь  $Pb^{208}$  примесного происхождения. Таким образом, мы получаем следующий изотопный состав свинца, загрязняющего оба образца смолки:  $Pb^{204}=0.99$ ;  $Pb^{206}=46.0$ ;  $Pb^{207}=17.3$ ;  $Pb^{208}=36.0$ . После вычитания этого примесного свинца возраст обоих образцов иоакхимстальской смолки оказывается следующим: по  $Pb^{206}/U^{238}$  — 180 млн лет; по  $Pb^{207}/U^{235}$  — 170 млн лет.

Аналогичные расчеты для обыкновенного свинца двух образцов уранинита (Колорадо, округ Гиплин, табл. 68) дали следующие значения изотопного состава примесного свинца:  $Pb^{204}=1$ ;  $Pb^{206}=30.4$ ;  $Pb^{207}=16.3$ ;  $Pb^{208}=36.7$ . После введения поправки на обыкновенный свинец возраст этих образцов оказался следующим: 1-й образец по  $Pb^{206}/U^{238}$  — 50 млн лет, по  $Pb^{207}/U^{235}$  — 42 млн лет; 2-й образец по  $Pb^{206}/U^{238}$  — 58 млн лет, по  $Pb^{207}/U^{235}$  — 47 млн лет. Некоторое расхождение в по-

Т а б л и ц а 68

## Радиохимическая характеристика и изотопный состав свинца урановых минералов (Соботович, 1960а)

Содержание, %			Изотопный состав свинца, вес. %				Автор
U	Th	Pb	Pb <sup>201</sup>	Pb <sup>206</sup>	Pb <sup>207</sup>	Pb <sup>208</sup>	
И о х и м с т а л ь с к а я с м о л к а							
60.24	—	3.22	0.0187	2.136	0.378	0.685	Nier, 1939. Старик и др., 1957в
59.7	0.05	2.35	0.0103	1.731	0.231	0.371	
У р а н и н и т							
72.3	0.11	1.063	0.0068	0.672	0.129	0.256	Nier, et al., 1941. Bate et al., 1952.
62.13	—	0.78	0.00332	0.575	0.0725	0.1222	

П р и м е ч а н и е. Изотопный состав свинца вычисляется по формулам (19) — (20) следующим образом:

$$\gamma = \frac{60.24}{59.7} = 1.01, \quad \lambda = \frac{0.0187}{0.0103} = 1.815,$$

$$Pb^{206} = \frac{2.136 - 1.01 \cdot 1.731}{1.815 - 1.01} = 0.48,$$

$$Pb^{206} = 1.815 \cdot 0.48 = 0.871,$$

$$Pb^{207} = \frac{0.378 - 1.01 \cdot 0.231}{1.815 - 1.01} = 0.18,$$

$$Pb^{207} = 1.815 \cdot 0.18 = 0.326.$$

лученных значениях для возраста, вероятно, объясняется ошибкой в определении урана, свинца или массы 204. Возраст, определенный в первом образце уранинита по  $Pb^{208}/Th^{232}$ , аномально высок (1000 млн лет), что часто наблюдается при определении возраста уранинитов по свинцово-ториевому отношению. Приведенные примеры показывают, что в случае радиоактивных минералов примесный свинец может являться аномальным, поэтому поправка по рудному свинцу не всегда достаточно достоверна.

4-й путь введения поправки на обыкновенный свинец обычно связан с большой экспериментальной работой и в связи с этим не получил широкого распространения.

В тех случаях, когда имеется возможность выделить обыкновенный свинец механическим путем, этот путь совершенно аналогичен второму пути внесения поправки. В случае сокристаллизации обыкновенного свинца в минерале или его нахождения в коллоидной форме (обычно в виде PbS) механическим путем выделить обыкновенный свинец не представляется возможным.

Была сделана попытка (Тугаринов и др., 1957, 1958б) выделения самородного и сульфидного примесного свинца из ряда минералов с помощью сухой реакции с кристаллическим йодом. Эксперимент выполнялся следующим образом: исследуемый образец минерала (смолка, карбуран, торит) тщательно растирался в ступке вместе с кристаллическим йодом, металлический свинец и суспензируемый галенит вступали в реакцию с йодом и образовывали  $PbI_2$ . Йодид свинца отмывался горячей водой, выпаривался, в сухом остатке определялось количество свинца, а затем и изотопный состав последнего. Опыты показали, что обычно с помощью такого метода извлекается за один прием несколько процентов свинца от всего находящегося в минерале. Авторы считали, что основным преимуществом этой методики является селективное удаление и, следовательно, определение изотопного состава обыкновенного свинца без нарушения целостности кристаллической решетки минерала. Выделенный свинец обладал изотопным составом, представляющим собой нечто промежуточное между радиогенным свинцом и свинцом приуроченных галенитов. Это обстоятельство, по-видимому, говорит либо о том, что во всех трех исследованных минералах посторонний свинец является в значительной степени аномальным в результате наложения каких-то вторичных процессов, либо кристаллический йод в первую очередь реагирует с радиогенным свинцом, попавшим в нарушения минерала и таким образом оказавшимся не менее, а может быть и более, подвижным, чем посторонний самородный свинец или галенит.

Другая попытка фракционно выделить посторонний свинец из ряда минералов производилась методом возгонки Стариком и другими (1957в, 1958, 1960в). Этот метод фракционного разделения форм свинца описан ранее в разделе «Метод возгонки».

В табл. 69 приводятся значения возраста ряда минералов по изотопным свинцово-урановым и свинцово-ториевым отложениям с введением поправки на обыкновенный свинец. Как видно из приводимых результатов, разброс значений возраста, вычисленного по различным соотношениям, при различных методах введения поправки на обыкновенный свинец довольно велик.

Таблица 69

Абсолютный возраст свинца, вычисленный при использовании различных методов введения поправок на обыкновенный свинец (Соботович, 1958)

Образец, местонахождение, содержание (в %)	Метод введения поправки	Изотопный состав обыкновенного свинца ( $Pb^{201} = 1$ )			Изотопный состав валового свинца минерала, %				Возраст, млн лет			
		206	207	208	204	206	207	208	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{207}{206}$	$\frac{208}{232}$
Урановая смолка, Яхимово U = 59.7; Th = 0.05; Pb = 2.35.	Рудный свинец .	18.2	15.6	38.2	0.44	73.89	9.85	15.78	200	190	120	
	Вычисленный свинец . . . . .	35.2	16.5	38.4	—	—	—	—	180	170	100	
	Возгонка свинца.	68.4	17.0	38.7	—	—	—	—	160	170	520	
Ферриторит U = 2.46; Th = 33.4; Pb = 4.7.	Рудный свинец .	18.2	15.6	38.2	1.31	24.21	19.60	54.88	40	—	—	80
	Ассоциированный галенит .	17.5	15.3	37.6	—	—	—	—	110	—	—	95
	Возгонка свинца . . . . .	17.6	14.8	39.6	—	—	—	—	95	60	3300	50

Возраст иоакимстальской ураповой смолки, по-видимому, лежит в пределах 170—200 млн лет.

Вычисленные возрасты ферриторита по изотопным соотношениям  $206/238$  и  $208/232$  относительно близки между собой при введении поправки по ассоциированному галениту. Относительное содержание радиогенного свинца в этом минерале мало вследствие молодого возраста и значительных количеств обыкновенного свинца. Поэтому наблюдаемый разброс в значениях возраста является естественным.

Суммируя все изложенное относительно методов введения поправок на присутствие в радиоактивном минерале обыкновенного свинца, можно считать, что наиболее удовлетворительные результаты в настоящее время можно получить введением поправки по изотопному составу свинца из ассоциированного или пороодообразующего минерала.

#### Достоверность значений возраста, вычисленных по различным свинцовым отношениям

В разделах «Метод выщелачивания», «Метод эманирования», «Метод возгонки» подробно обсуждались основные процессы, приводящие к искажению вычисленных значений возраста, а также те предпосылки, на основании которых вносятся поправки в полученные значения.

Например, с точки зрения учета явления эманирования, наиболее надежным оказывается возраст, вычисленный по отношению  $Pb^{207}/U^{235}$  (фиг. 12).

Коллинз и др. (Collins et al., 1954) предпочитают преимущественно пользоваться отношением  $Pb^{207}/Pb^{206}$ . Их выбор обусловлен тем, что современная потеря урана или свинца не сказывается на значениях возраста, вычисленных по этому соотношению (фиг. 46). Потеря урана, происходящая в течение большей части жизни минерала, приводит к значительно меньшим ошибкам в вычисляемом возрасте по  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , чем по отношениям  $Pb^{206}/U^{238}$  и  $Pb^{207}/U^{235}$ .

При наличии потери урана возрасты, вычисленные по различным соотношениям, должны иметь следующую последовательность:

$$Pb^{206}/U^{238} > Pb^{207}/U^{235} \gg Pb^{207}/Pb^{206}.$$

В случае потери свинца последовательность величин значений возраста обратная. Это хорошо иллюстрируется фиг. 46.

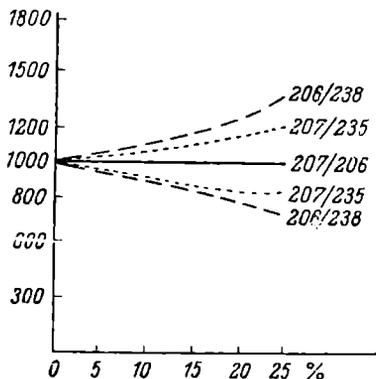
Следует отметить, что в случае нахождения в минерале постороннего свинца самым верным значением возраста является

возраст, вычисленный по отношению  $Pb^{206}/U^{238}$ . Это отношение окажется наиболее достоверным по сравнению с другими двумя как без введения, так и с введением поправки на обыкновенный свинец.

Таким образом, невозможно отдать предпочтение какому-либо из трех соотношений, а следовательно, и нельзя рекомендовать одно из них как наиболее правильное во всех случаях. Необходимо проводить геологическое и минералогическое изучение образца, установить степень его сохранности, а также по возможности определить изотопный состав свинца во вмещающих или ассоциированных нерадиоактивных минералах. Только после этого можно выбрать одно из отношений как наиболее достоверное. При полном схождении значений возрастов, полученных по всем трем соотношениям, за истинное, как правило, можно принимать среднее значение.

Для ториевых минералов обычно верным оказывается отношение  $Pb^{208}/Th^{232}$  по причинам, разобранным ранее. Однако в редких случаях может оказаться более верным значение возраста ториевых минералов, вычисленное по всем трем или по одному из урановых отношений.

Поскольку процессы нарушения возрастных соотношений часто количественно учесть невозможно, то не может быть общих решений для корреляции полученных значений возраста. В некоторых случаях, когда результаты определения возраста по различным соотношениям резко отличаются, все же можно оценить истинный возраст минералов, а также определить время их метаморфизма. Для этого нужно иметь данные по возрастным соотношениям для ряда минералов из одного и того же геологического района. Предположим, что по различным изотопным соотношениям этих минералов получаются отличающиеся между собой значения возраста. Это обстоятельство говорит о том, что имел место метаморфизм, который затронул исследуемые минералы в различной степени. Если у этих минералов значения возраста меняются в следующей последова-

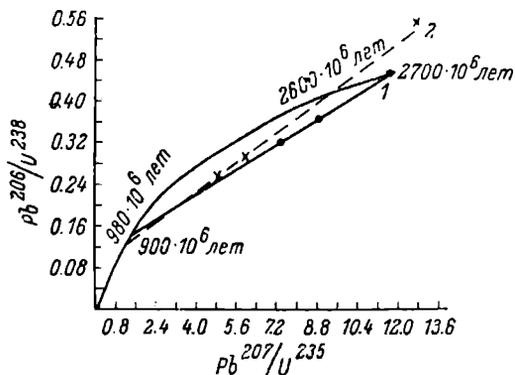


Фиг. 46. Влияние потери урана или свинца в настоящее время на вычисленный возраст минерала.

Верхние кривые — современные потери урана; нижние кривые — современные потери свинца.

тельности:  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206} > \text{Pb}^{207}/\text{U}^{235} > \text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$ , то можно вычислить истинный возраст этих минералов, а также определить время их метаморфизма.

Значения возраста, полученные по отношениям  $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$  и  $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$ , должны сходиться между собой в том случае, если в течение жизни минерала не происходило потерь или привноса урана и свинца, промежуточных членов уранового и актиноуранового рядов, например радона или иония.



Фиг. 47. Истинный возраст и время метаморфизма минералов Родезии (Африка) и Манитобы (Канада).

1 — Родезия, Бикита (Африка); 2 — Манитоба (Канада).

Аренс (Ahrens, 1955b, 1955c) впервые попытался учесть влияние этих факторов на истинный возраст минералов. Он построил теоретическую кривую изменения  $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$  относительно  $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$  в зависимости от возраста, исходя из уравнений радиоактивного накопления (12) и (13) и изменения  $t$  от 0 до  $\infty$ . На этот же график он нанес экспериментально найденные отношения  $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$  и  $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$  для ряда минералов (монацитов и уранинита) из Родезии и Канады. Прямая линия, проведенная через эти точки, пересекает теоретическую кривую согласованных значений (в верхней ветви) в точке, отвечающей возрасту в 2700 млн лет (фиг. 47).

Аналогичные построения были выполнены им и для минералов из Витватерсранда (уранинит и тухолит).

В дальнейшем Везерилл (Wetherill, 1956) несколько видоизменил построения Аренса и доказал математическим путем, что если прямая, проведенная через все экспериментальные точки, пересекается с кривой согласованных значений в нижней ее ветви, то это соответствует времени метаморфизма,

имевшего место в этом регионе. Понятно, что если прямая проходит через начало координат, то метаморфизм произошел недавно.

Из фиг. 47 видно, что если имел место в какое-то время вынос свинца (или привнос урана), то точки должны лечь ниже кривой согласованных значений, так как период полураспада  $U^{235}$  значительно меньше, чем у  $U^{238}$ , и соответственно накопление  $Pb^{207}$  идет относительно  $U^{235}$  более быстрым темпом, чем  $Pb^{206}$  относительно  $U^{238}$ .

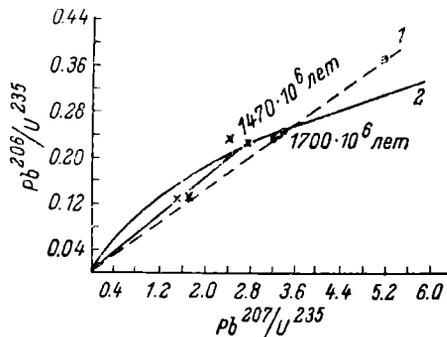
Для монацитов из Родезии, таким образом, истинный возраст оценивается в 2700 млн лет, а время метаморфизма — примерно в 980 млн лет. Эти значения являются верными в том случае, если в процессе выноса свинца не происходило избирательной потери  $Pb^{206}$  или  $Pb^{207}$ , а также должна быть уверенность, что во время жизни минералов на них не оказывали воздействия какие-то неучтенные процессы.

Прямая, проведенная пунктиром на фиг. 47, проходит через точки для двух уранинитов и одного монацита из Манитобы, Канада. Истинный возраст этих минералов оказывается равным 2600 млн лет, а время метаморфизма — 900 млн лет. Точка для монацита легла выше кривой согласованных значений, что пока не находит удовлетворительного объяснения, хотя время метаморфизма монацита также оценивается в 900 млн лет, так как эта точка лежит на одной прямой с уранинитами. Возможно, что в это время произошла частичная потеря урана или привнос радиогенных изотопов свинца  $Pb^{206}$  и  $Pb^{207}$ .

Прямые на фиг. 48 проходят через начало координат, что является указанием на сравнительно недавно происшедшие изменения минералов.

На графике (фиг. 48) приведены данные для рапакиви Украины и минералов из Колорадо (Герлинг, 1958). Их возраст оценивается в 1700 и 1470 млн лет соответственно.

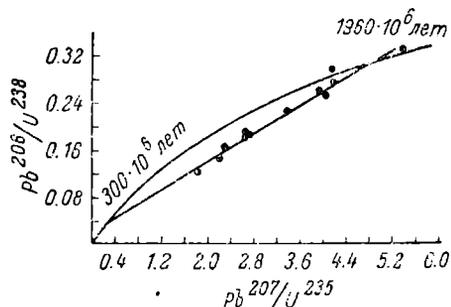
На фиг. 49 приведен график, построенный на основании данных для ряда минералов. Используемые для построения значения приведены в табл. 70. Эта прямая получена



Фиг. 48. Истинный возраст и время метаморфизма минералов Украины и Колорадо.

1 — рапакиви Украины; 2 — округ Ганнисон, Колорадо.

методом наименьших квадратов. Лишь одна точка не укладывается на прямую линию. Истинный возраст этих минералов равен  $1950 \pm 50$  млн лет. Время метаморфизма оценивается в 300 млн лет. Точка, лежащая выше кривой согласованных значений, относится к образцу монацита. Ее положение можно объяснить потерей урана, которая произошла после того, как уже был потерян свинец во время общего метаморфизма.



Фиг. 49. Истинный возраст и время метаморфизма минералов (табл. 70).

Следует отметить, что различные минералы удалось выбрать лишь восемь площадей, для которых сравнительно точно устанавливается истинный возраст и время метаморфизма (Герлинг, 1958).

Т а б л и ц а 70

Возраст минералов Европ. части СССР  
(Герлинг, 1958)

Минерал	$\frac{Pb^{206}}{U^{238}}$	Возраст, млн лет	$\frac{Pb^{207}}{U^{235}}$	Возраст, млн лет	Автор
Монацит . . .	0.185	1250	2.7	1450	Жириков и др., 1957а. Авдзейко, 1955.
	0.29	1900	4.1	1800	
	0.32	2040	5.2	2020	
Карбурап . .	0.18	1220	2.7	1440	Жириков и др., 1957а.
	0.22	1480	3.4	1655	
	0.18	1250	2.7	1460	
	0.16	1120	2.3	1340	
	0.12	850	1.8	1170	
Уранинит . .	0.27	1760	4.1	1800	Старик и др., 1957г.
	0.25	1660	4.0	1760	
	0.155	1050	1.55	1300	
	0.17	1150	2.4	1380	
	0.26	1680	4.0	1740	

Это может быть связано с тремя обстоятельствами.

1. Такие простейшие случаи метаморфизма, которые поддаются математическим корреляциям для установления истинного возраста, вообще встречаются крайне редко.

2. Случайный подбор материала, идущего для определения абсолютного возраста. Возможно, что с развитием исследований в этом направлении выявится еще целый ряд регионов, возраст которых возможно будет уточнить подобным методом.

3. Малая точность химических анализов, определений изотопного состава свинца и применяемых в расчетах констант.

### Определение возраста по рудным свинцам

Как уже указывалось, изотопный состав рудного свинца варьирует в зависимости от времени его отделения от материнского субстрата и содержания в нем урана и тория.

Так как образование отложений свинцовых минералов является очень сложным процессом, то возраст, вычисленный по изотопным соотношениям рудного свинца, является лишь приближенным, но в отдельных случаях вычисленные значения возраста этим методом находятся в согласии с результатами, полученными другими методами, и с геологическими представлениями. В тех случаях, когда невозможно датировать другими методами (например, определение времени сульфидной минерализации), метод определения возраста по рудным свинцам может оказаться полезным.

Нир и другие (Nier et al., 1941) впервые экспериментально обнаружили увеличение относительного содержания радиогенных изотопов для молодых рудных свинцов. Впоследствии было накоплено значительное количество данных по изотопному составу рудных свинцов. Так, например, в сводной таблице Фауля (Faul, 1954) дано около 200 определений изотопного состава рудного свинца, где учтены практически все результаты, полученные по 1953 г. включительно. В настоящее время изотопных анализов рудных свинцов имеется, по-видимому, более тысячи.

По мере накопления экспериментальных данных по изотопному составу свинца из разновозрастных свинцовых минералов устанавливался средний изотопный состав свинца для каждой определенной эпохи магматизма (Рик, Авдзейко, 1954; Russell et al., 1954).

Следует отметить, что примерно четверть имеющихся определений изотопного состава рудных свинцов показывает аномальное обогащение радиогенными изотопами по сравнению

с теоретическим изотопным составом. Это явление будет подробно рассмотрено ниже.

В табл. 71 приведен изотопный состав свинца в зависимости от возраста на основании обработки почти 200 анализов. Аномальные случаи обогащения радиогенным свинцом исключались (Виноградов, 1955).

С уменьшением возраста относительное количество  $Pb^{204}$ ,  $Pb^{207}$  и  $Pb^{208}$  уменьшается, а  $Pb^{206}$  — возрастает. Это находится в согласии с различиями в скоростях распада  $U^{235}$ ,  $U^{238}$  и  $Th^{232}$ . Так как период полураспада  $U^{235}$  меньше, чем  $U^{238}$ , то большая часть первоначального количества изотопа  $U^{235}$  уже исчезла, и урановый свинец, образующийся в настоящее время, состоит почти исключительно из  $Pb^{206}$ , однако 2—3 млрд лет назад  $Pb^{207}$  образовывалось больше, чем  $Pb^{206}$ . Так как период полураспада  $Th^{232}$  больше, чем у  $U^{238}$ , относительное содержание  $Pb^{208}$  в свинце также снижается со временем, но в будущем, когда  $U^{238}$  исчезнет, относительное содержание  $Pb^{208}$  снова увеличится. Следует отметить, что изменение отношения  $Pb^{207}/Pb^{204}$  во времени происходит немонотонно. При переходе от варийской к протерозойской эпохе складчатости это отношение проходит через минимум. Эта ненормальность А. П. Виноградовым не объясняется.

Данные табл. 71 позволяют учитывать обыкновенный свинец в радиоактивных минералах. Однако приводимые значения изотопного состава свинца вычислены путем чисто статистической обработки данных, без учета генетических особенностей образования минералов. Большинство анализов выполнено для галенитов, связанных с гранитной группой пород. Если бы имелось больше данных по изотопному составу свинцов, свя-

Таблица 71

Средний изотопный состав свинца, выделенного из галенитов различного возраста (Виноградов, 1955)

Эпоха складчатости	Интервал времени, млн лет	Число изученных образцов	Изотопный состав свинца ( $Pb^{201} = 1$ )		
			$Pb^{206}$	$Pb^{207}$	$Pb^{208}$
Альпийская . . .	25—180	42	18.22	15.57	38.22
Варийская . . .	200—260	85	18.16	15.70	38.17
Каледонская . . .	280—400	7	17.32	15.23	37.27
Протерозойская .	600—1200	32	16.62	15.56	36.77
Верхнеархейская	1400—2000	10	15.28	15.28	34.69
Пижнеархейская	2000—3000	19	13.97	15.00	33.96

запных с основными, щелочными и осадочными породами, можно было бы сравнить средние значения изотопного состава свинца для каждой из этих групп пород и, возможно, они оказались бы различными.

Если предположить, что распределение урана, тория и свинца во внешней части Земли, из которой образовались рудные скопления свинца, однородно, то изотопный состав отделившегося свинца определяется только временем его отторжения. Теоретические кривые на фиг. 7 наглядно иллюстрируют изменение изотопного состава обыкновенного свинца во времени. Эти кривые получены на основе экспериментальных данных по изотопному составу рудного свинца известного возраста. Экстраполяция осуществлена лишь для возрастов, превышающих 2 млрд лет.

В последние годы изучение изотопного состава рудного свинца проводится главным образом с целью выяснения происхождения свинцовых и полиметаллических месторождений, выделения этапов магматической деятельности, к которым приурочены те или иные рудопроявления, установления факта и времени переотложения, определения возраста рудных отложений обыкновенного свинца и объяснения аномального изотопного состава рудных свинцов.

Поэтому накопление экспериментальных данных в последние годы идет по пути детального изучения каждого свинцового месторождения в отдельности (Eberhardt et al., 1955a; Виноградов и др., 1957a; Жиров и Зыков, 1956; Виноградов и др., 1958a; Тугаринов и др., 1958a).

Возраст по свинцовым минералам может определяться несколькими методами.

Холмс (Holmes, 1946a) и независимо от него Гаутерманс (Houtermans, 1947) предложили упрощенную теорию для объяснения распространенности изотопов обыкновенного свинца. Они предположили, что Земля была целиком расплавлена и слагающее ее вещество полностью перемешано конвекционными токами. Уран, торий и свинец, таким образом, равномерно распределились во всей земной мантии, и, следовательно, изотопный состав первоначального свинца был всюду одинаков. Во время  $t_0$  Земля затвердела и распределение урана, свинца и тория осталось равномерным. В каждом данном месте Земли отношение  $Pb/U$  различается незначительно и изменяется только за счет распада урана и накопления радиогенного свинца.

В последующее время  $t$  часть свинца концентрировалась в виде свинцовых минералов, которые практически не содержат урана.

Распространенность изотопов свинца в таких минералах легко описать уравнениями, исходя из основных уравнений накопления свинца — (12)—(14):

$$\frac{\text{Pb}^{206}}{\text{Pb}^{204}} = x = \left( \frac{\text{Pb}^{206}}{\text{Pb}^{204}} \right)_0 + \frac{\text{U}^{238}}{\text{U}^{235}} \cdot \frac{\text{U}^{235}}{\text{Pb}^{204}} \cdot (e^{\lambda t_0} - e^{\lambda t}); \quad (21)$$

$$\frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{204}} = y = \left( \frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{204}} \right)_0 + \frac{\text{U}^{235}}{\text{Pb}^{204}} \cdot (e^{\lambda' t_0} - e^{\lambda' t}), \quad (22)$$

где  $\text{U}^{238}/\text{U}^{235}$  и  $\text{U}^{235}/\text{Pb}^{204}$  — отношения в настоящее время; обозначим их соответственно через  $\alpha$  и  $V$ ,  $\lambda$  и  $\lambda'$  — константы распада  $\text{U}^{238}$  и  $\text{U}^{235}$  соответственно;  $(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204})_0$  и  $(\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204})_0$  — первоначальная распространенность изотопов свинца, обозначим их через  $a_0$  и  $b_0$  соответственно;  $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$  и  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}$  — распространенность изотопов свинца в момент отделения  $t$ .

Из уравнений (21) и (22) получаем:

$$\frac{y - b_0}{x - a_0} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{(e^{-\lambda' t_0} - e^{\lambda' t})}{(e^{\lambda t_0} - e^{\lambda t})}. \quad (23)$$

Для определения возраста свинцовой руды подставляются величины  $x$  и  $y$  и уравнение решается относительно  $t$ . В этом случае необходимо знать константы  $a_0$ ,  $b_0$  и  $t_0$ . Решение этого уравнения выполняется графически.

Холмс и Гаутерманс в своих первых работах (Holmes, 1946a; Houtermans, 1947) использовали это уравнение для установления величин  $a_0$ ,  $b_0$  и  $t_0$ . Однако они оперировали лишь данными для 25 галенитов известного возраста, поэтому не могли с достаточной достоверностью оценить эти величины. Дамон (Damon, 1953) вновь попытался определить эти параметры, используя значительно большее количество данных, но, так же как и предыдущие авторы, не смог вывести общую формулу.

Гаутерманс (Houtermans, 1953) основывался на данных Паттерсона и других (Patterson et al., 1953a) по изотопному составу свинца в железных метеоритах, которые были приняты им в качестве изотопного состава первоначального свинца. Подставив величины  $a_0$ ,  $b_0$  и  $t_0$ , которые резко отличаются от параметров Дамона, в уравнение (23), он получил возраст обычного свинцового минерала. Некоторые примеры, полученные при помощи параметров Дамона и Гаутерманса, приведены в табл. 72.

Метод Дамона—Гаутерманса предполагает, что отношение  $\text{Pb}/\text{U}$  изменяется со временем только за счет распада урана.

Количество изотопа свинца 206 в свинцовой руде  $(\text{Pb}^{206})_t$  складывается из какого-то количества первоначального

свинца ( $\text{Pb}^{206}$ )<sub>n</sub> и радиогенной добавки ( $\text{Pb}^{206}$ )<sub>r</sub> за время от первоначального времени  $t_0$  до времени кристаллизации  $t_1$ .

Если из изотопного состава современного свинца ( $\text{Pb}^{206}$ )<sub>k</sub> вычесть радиогенную компоненту, накопившуюся за время от конца кристаллизации  $t_1$  до настоящего времени, то получим распространенность  $\text{Pb}^{206}$  в рудном свинце.

$$\text{Pb}^{206} = \text{Pb}_k^{206} - \text{U}^{238} (e^{\lambda t} - 1).$$

Разделив обе части на  $\text{Pb}^{204}$ , который, как мы ранее указывали, не накапливается в земных условиях, а его абсолютное количество остается постоянным во всей истории Земли, получим:

$$\frac{\text{Pb}^{206}}{\text{Pb}^{204}} = \left( \frac{\text{Pb}^{206}}{\text{Pb}^{204}} \right)_k - \frac{\text{U}^{238}}{\text{Pb}^{204}} \cdot (e^{\lambda t} - 1),$$

где  $t$  — возраст минерала.

Аналогичным образом можно написать уравнение и для других изотопов свинца.

Альфэр и Герман (Alpher, Hermann, 1951) с помощью подобного рода рассуждений и исходя из основных предпосылок о равномерном распределении урана, тория и свинца в земной мантии предложили эти уравнения в общем виде:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{\text{Pb}^{206}}{\text{Pb}^{204}} = a - \alpha V (e^{\lambda t} - 1), \\ y &= \frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{204}} = b - V (e^{\lambda' t} - 1), \\ z &= \frac{\text{Pb}^{208}}{\text{Pb}^{204}} = c - W (e^{\lambda'' t} - 1), \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  представляют собой соответственно современную распространенность  $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ ,  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}$  и  $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$ ;  $W$  — современное среднее отношение  $\text{Th}^{232}/\text{Pb}^{204}$ ;  $V$  — современное среднее отношение  $\text{U}^{235}/\text{Pb}^{204}$ ;  $\lambda'$  — константа распада  $\text{Th}^{232}$ ;  $z$  — отношение  $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$  в свинцовом минерале для времени  $t$ . Прочие обозначения те же, что и для (21)—(23).

Альфэр и Герман использовали изотопные анализы 25 образцов обычного свинца, полученные Ниром, и вычислили параметры уравнений (24).

Метод Альфэра и Германа в дальнейшем был развит Коллинзом и другими (Collins et al., 1953), которые использовали дополнительные изотопные анализы, пересмотрели геологический возраст проанализированных проб свинца и вычислили, как и

предыдущие авторы, параметры уравнений (24). Впоследствии аналогичную работу выполнил Тугаринов (19576).

Аллен и другие (Allen et al., 1953) показали, что для нахождения искоемых параметров нет необходимости знать возраст проанализированных свинцов, и получили сходящиеся результаты с параметрами Коллинза, Рассела и Фаркуара. Эти результаты указывают на относительную равномерность в распределении урана, тория и свинца в веществе, из которого выделялись свинцовые руды.

Рассел и другие (Russell et al., 1954) в вычислениях использовали параметры, эмпирически найденные Кюммингом, а именно:  $a=18$ ,  $80$ ,  $b=15.85$ ,  $c=39$ ,  $10$ ,  $V=0.080$ ,  $W=40.8$ . Вычисление этих параметров проводилось на основании определения возраста рудных свинцов другими методами. Таких определений в настоящее время немного, поэтому эти константы не могут быть универсальными даже в том случае, если принять гипотезу о равномерном распределении урана и тория.

Если предположить, что возраст рудных свинцов, по которым определяются параметры уравнений (24), оценен точно, то, как отмечают Рассел и другие в названной работе, неоднородность в распределении урана, тория и свинца приводит к слишком большой ошибке для молодых образований, а для свинцовых руд с возрастом более 800 млн определяемые значения возраста более близки к истинному значению.

В табл. 72 приводятся данные по определению возраста некоторых геологических провинций США, полученные с помощью уравнений (21)—(23) методом Холмса—Гаутерманса и уравнения (24) методом Алфера—Рассела.

Результаты, полученные этими методами, значительно различаются между собой.

Кривые Дамона и кривые Рассела и других вычислены с помощью параметров, определенных на основании одинаковых предположений, поэтому между результатами, вычисленными этими методами, наблюдается совпадение. Кривые Гаутерманса показывают значительно более высокие значения возраста. На этом мы остановимся далее (стр. 227).

Следует отметить, что масс-спектрометрическая ошибка определения распространенности  $Pb^{204}$  вызывает сравнительно небольшую ошибку в вычисляемом возрасте.

В табл. 73 приведены данные по анализу изотопного состава свинца, выделенного из галенита Ивигтут (Гренландия), и значения возраста, вычисленные по кривым Дамона, Гаутерманса и Алфера—Рассела. Как видно из таблицы, при вычислении возраста по кривым Дамона небольшие отклонения в изо-

Таблица 72

Сравнение различных методов определения возраста рудного свинца  
(Wilson, Russell, Farquhar, 1956)

Проба	Изотопный состав свинца ( $Pb^{204} = 1$ )			Метод Холмса—Гаутерманса		Метод Алфера—Рассела
	$Pb^{206}$	$Pb^{207}$	$Pb^{208}$	Кривые Дадона	Кривые Гаутерманса	
Иелонайфская геологическая провинция Канадского щита						
Вейн норд Птармиган Майн . . . . .	13.93	15.05	33.99	2420	2900	2360 ± 140
Кон Майн, горизонт 800 . . . . .	13.95	15.04	34.10	2380	2940	2340 ± 140
Кон Майн, горизонт 12°0 . . . . .	14.21	15.25	34.47	2510	2890	2200 ± 150
Негус Майн, горизонт 1900 . . . . .	14.25	15.26	34.42	2480	2850	2200 ± 150
Негус Майн, горизонт 2000 . . . . .	14.27	15.29	34.50	2530	2870	2190 ± 150
	14.28	15.31	34.42	2540	2870	2200 ± 150
Киватинская геологическая провинция Канадского щита						
Тимминс, Онтарио . . . . .	13.75	14.87	33.72	2230	2980	2450 ± 130
Стипрок Лейк, Онтарио . . . . .	13.94	14.83	33.75	1950	2800	2410 ± 130
Нью Пораон Проперти, Артфилд, Квебек . . . . .	13.96	14.96	33.95	2250	2860	2360 ± 140
Алкона Проперти, Сьюкс Люкаут, Онтарио . . . . .	14.03	14.89	33.78	2020	2760	2400 ± 130
Лэйк Шор Майн, Хиклэнд Лэйк, Онтарио . . . . .	14.37	15.02	33.99	1970	2610	2280 ± 140
Другие Гринстонские отложения						
Розетта, Майн, округ Бабертан, Южная Африка . . . . .	12.65	14.27	32.78	1950	3370	2890 ± 100
Кокшо Кукури, вблизи Кули Матунди, Северного Конго . . . . .	12.81	14.39	32.84	2160	3300	2840 ± 110
Хадгорли, западная Австралия, горизонт 1700 . . . . .	13.89	15.05	33.88	2450	2940	2400 ± 130
Анаков Майн, Квебек, Канада	16.53	15.64	36.46	1420	1570	1240 ± 190
	16.53	15.63	36.42	1420	1570	1240 ± 190
	16.49	15.58	36.33	1400	1580	1280 ± 190
Сиглин Клаймс, Лэйк Баскатонг, Квебек, Канада . . . . .	16.59	15.64	36.71	1430	1570	1160 ± 190

Примечание. Гринстонские регистры могут быть континентальным ядром. Свинцово-урановые возрасты, которые существуют для некоторых точек, указывают, что эти регионы имеют возраст от 2000 до 3000 млн лет. 2-й возраст Гринвильской провинции Канадского щита лежит в пределах 800—1100 млн лет.

топном составе свинца приводят к значительным колебаниям в определяемом значении возраста.

Таблица 73

Влияние погрешности масс-спектрометрического определения изотопного состава свинца из Ивигтут, Гренландия

Автор	Изотопный состав свинца ( $Pb^{204} = 1$ )			Кривые Дамона	Кривые Гаутерманса	Кривые Алфера—Рассела
	$Pb^{206}$	$Pb^{207}$	$Pb^{208}$			
Wilson et al., 1956 . . . . .	14.89	14.98	35.17	1330	2180	$1925 \pm 150$
Nier et al., 1941 . . . . .	14.65	14.65	34.47	620	2070	$2110 \pm 150$

Следует отметить, что погрешность масс-спектрометрического анализа гораздо меньше, чем погрешность, вызываемая неопределенностью основных предпосылок при вычислении по методу Гаутерманса или Алфера—Рассела.

В табл. 74 приводится изменение распространенности изотопов свинца в земной коре со временем, вычисленное по уравнениям (24). Коэффициенты уравнений находились на основании следующих данных.

Содержание в земной коре  $U^{238} = 3 \cdot 10^{-6}$  г/г,  $Pb = 1.6 \times 10^{-5}$  г/г,  $Th/U = 3.7$  при современной распространенности  $Pb^{204}$  в смеси изотопов свинца равной 1.34%. Были использованы для вычислений следующие константы:  $\lambda_{U^{238}} = 0.154 \cdot 10^{-9}$  лет<sup>-1</sup>,  $\lambda_{U^{235}} = 0.972 \cdot 10^{-9}$  лет<sup>-1</sup>,  $\lambda_{Th^{232}} = 0.0499 \cdot 10^{-9}$  лет<sup>-1</sup> и отношение  $U^{235}/U^{238} = 1/139$ .

Тогда формулы для вычисления возраста приобретают вид:

$$\begin{aligned} \frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} &= 18.90 - 12.00 (e^{0.154t} - 1); \\ \frac{Pb^{207}}{Pb^{204}} &= 15.86 - 0.086 (e^{0.572t} - 1); \\ \frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} &= 38.82 - 37.00 (e^{0.0499t} - 1), \end{aligned} \quad (25)$$

где 18.90, 15.86, 38.82 — усредненные современные отношения изотопов свинца  $Pb^{206}/Pb^{204}$ ,  $Pb^{207}/Pb^{204}$  и  $Pb^{208}/Pb^{204}$ .

Как видно из табл. 73, изменения изотопного состава свинца за последний миллиард лет жизни Земли очень небольшие и вполне сравнимые с колебанием изотопного состава свинца

одновозрастных галенитов для всего этого интервала времени. Особенно малы изменения для  $Pb^{207}$ .

Тугаринов (19576), обозначив параметры Алфера—Рассела  $\alpha V$ ,  $V$  и  $W$  через  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  соответственно, нашел их равными:  $K_1=12.05$ ,  $K_2=0.089$  и  $K_3=46.48$ .

Т а б л и ц а 74

Изменение распространенности изотопов свинца в земной коре во времени (Соботович, 1960 г.)

Время, млрд лет	Распространенность изотопов свинца			Время, млрд лет	Распространенность изотопов свинца		
	206/204	207/204	208/204		206/204	207/204	208/204
0.0	18.90	15.86	38.82	2.2	13.99	15.21	33.58
0.2	18.51	15.84	38.40	2.4	13.46	15.05	33.08
0.4	18.11	15.82	37.95	2.6	12.91	14.86	32.58
0.6	17.71	15.79	37.48	2.8	12.34	14.62	32.03
0.8	17.30	15.76	36.99	3.0	11.76	14.34	31.53
1.0	16.87	15.72	36.54	3.2	11.15	14.00	30.98
1.2	16.42	15.67	36.04	3.4	10.53	13.58	30.43
1.4	15.96	15.61	35.58	3.6	9.90	13.07	29.89
1.6	15.50	15.54	35.08	3.8	9.23	12.45	29.39
1.8	15.01	15.45	34.68	4.0	8.54	11.70	28.84
2.0	14.50	15.34	34.03	4.5	6.74	9.04	27.38

Следует отметить, что в зависимости от выбираемых констант для решения уравнений (24) вычисленное изменение изотопного состава рудного свинца во времени варьирует в значительной степени, особенно эти колебания заметны для относительно молодых свинцов.

К недостаткам такого рода вычислений следует отнести, помимо неопределенности основных положений, также значительную неопределенность кларков урана, тория и свинца.

Поэтому представляет интерес определение основных параметров аналогично тому, как это делал Гаутерманс (Houtermans, 1953), исходя из уравнений (25).

Если принять за изотопный состав первоначального свинца изотопный состав свинца из железного метеорита Каньон Дьявола (табл. 9), а возраст Земли равным 4.5 млрд лет, то коэффициенты  $V$ ,  $\alpha V$  и  $W$  могут определиться для  $Pb^{206}/Pb^{204}$

$$V = \frac{\left(\frac{206}{204}\right)_k - Pb^{206}/Pb^{204}}{e^{\lambda t} - 1}.$$

Аналогичным образом напишется формула и для других изотопов.

Принимая изотопный состав современного свинца по донным отложениям Тихого океана равным  $(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204})_k = 18.90$ ;  $(\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204})_k = 15.86$  и  $(\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204})_k = 38.82$ , а изотопный состав первоначального свинца —  $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204} = 9.43$ ,  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204} = 10.58$  и  $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204} = 29.80$  при  $T = 4.5$  млрд лет, имеем:

$$V = \frac{18.85 - 9.43}{1} = 9.47,$$

$$\alpha V = \frac{15.86 - 10.58}{77.35} = 0.068,$$

$$W = \frac{38.82 - 29.80}{0.25} = 36.0.$$

Таблица 75

Изменение распространённости изотопов свинца в земном веществе во времени (Соботович, 1960б)

Время, млрд лет	Распространённость изотопов свинца			Время, млрд лет	Распространённость изотопов свинца		
	206/204	207/204	208/204		206/204	207/204	208/204
0.0	18.90	15.86	38.82	1.8	15.86	15.53	35.45
0.2	18.60	15.84	38.50	1.9	15.67	15.49	35.25
0.4	18.32	15.83	38.14	2.0	15.49	15.44	35.06
0.5	18.13	15.82	37.95	2.2	15.11	15.34	34.66
0.6	17.94	15.80	37.77	2.4	14.63	15.21	34.26
0.7	17.76	15.79	37.56	2.6	14.25	15.04	33.81
0.8	17.66	15.78	37.41	2.8	13.78	14.87	33.42
0.9	17.47	15.76	37.19	3.0	13.31	14.64	32.99
1.0	17.28	15.75	37.05	3.2	12.84	14.36	32.56
1.1	17.19	15.73	36.83	3.4	12.36	14.02	32.16
1.2	17.00	15.71	36.61	3.6	11.89	13.61	31.72
1.3	16.81	15.68	36.43	3.8	11.42	13.12	31.31
1.4	16.62	15.66	36.25	4.0	10.85	12.51	30.86
1.5	16.43	15.63	36.03	4.2	10.28	11.78	30.38
1.6	16.24	15.60	35.85	4.4	9.71	10.89	29.94
1.7	16.09	15.56	35.64	4.5	9.43	10.58	29.80

Тогда выражения для вычисления возрастов по изотопным соотношениям будут иметь следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\text{Pb}^{206}}{\text{Pb}^{204}} &= 18.85 - 9.47 (e^{0.154t} - 1); \\ \frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{204}} &= 15.70 - 0.068 (e^{0.072t} - 1); \\ \frac{\text{Pb}^{208}}{\text{Pb}^{204}} &= 38.82 - 36.0 (e^{0.0499t} - 1). \end{aligned} \right\} (26)$$

Вычисленные значения  $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ ,  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}$  и  $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$  по формулам (26) для различного времени отторжения свинца от материнского субстрата представлены в табл. 74.

Из двух приведенных таблиц (74 и 75) явствует, что теоретически вычисленные изменения изотопного состава свинца во времени, исходя из различных предпосылок, несколько различаются между собой.

Это обстоятельство в первой таблице связано с неопределенностью величин абсолютной распространенности в Земле урана, тория и свинца и неопределенностью наших знаний об изотопном составе современного свинца.

Вычисленные значения во второй таблице не связаны с неопределенностью изотопного состава первоначального и современного свинцов.

Приведенные теоретические данные об изменении распространенности свинца в земной коре (табл. 74) и в земном веществе в целом (табл. 75) указывают на обогащение верхних участков мантии радиогенными изотопами свинца, а следовательно, ураном и торием.

Как видно из табл. 76, оценка времени отторжения свинцовых руд с определенным изотопным составом по методу Алфера и Германа в среднем на 10—30% ниже времени отторжения, оцененного по формулам (26).

Маршалл (Marshall, 1957) провел подобные вычисления, опираясь на гипотезу о тождественности изотопного состава первоначального свинца со свинцом в железном метеорите Каньон Дьявола. Принимая отношение  $\text{Th}/\text{U}$  в земной коре равным 4.1, он пришел к следующим выводам.

1. Скорость добавления свинца из мантии в земную кору равна 0.09 атомов свинца на 1 атом  $\text{U}^{238}$  в 1 млрд лет.

2. Современное отношение  $\text{U}^{238}/\text{Pb}^{204}$  в земной коре равно  $9.3 \pm 0.2$ .

3. Свинцовые руды должны были бы обладать более радиогенным изотопным составом, чем это наблюдается в настоящее время, если бы они не разбавлялись первоначальным свинцом из мантии.

4. Наблюдаемое отношение  $\text{Th}^{232}/\text{U}^{238}$  линейно увеличивается с геологическим временем. По-видимому, уран диффундирует

пирруется с меньшей скоростью, чем торий, примерно 0.01 атом  $U^{238}$  на атом  $Th^{232}$  в 1 млрд лет. Колебания  $U/Pb$  и  $Th/U$  в разных участках земной коры, по-видимому, объясняются длительностью формирования и развития коры из мантии (свинцовые руды имеют возраст до 3 млрд лет).

В течение истории Земли все время протекали и в настоящее время протекают процессы дифференциации, отклоняющие отношение  $Pb/U$  от первоначального. Поэтому можно полагать, что значения отношений свинца, вычисленные с применением кларков, являются величиной более определенной для интервала возраста рудных свинцов в пределах 1—2 млрд лет.

По-видимому, обе таблицы (74 и 75) страдают определенными недостатками, и пользоваться ими надо с большой осторожностью. В табл. 76 приведены значения вычисленных возрастов по уравнениям (25) и (26) для некоторых древних свинцовых минералов Советского Союза.

Сравнение этих данных с результатами, полученными для некоторых районов Балтийского щита изотопным свинцово-урановым (табл. 64 и 65) и аргоновым методами, приводит к заключению, что определение возраста по рудным свинцам в данном случае дает завышенное значение возраста. Особенно это заметно при вычислениях возраста по формуле (26).

На основании данных по изотопному составу первоначального и современного свинцов можно решить и обратную задачу, т. е. вычислить отношения  $Pb/U$  и  $Th/U$  для современной Земли в среднем.

Исходя из формул (24) и (26) и пренебрегая распространенностью  $U^{235}$ , можно написать:

$$\frac{U \cdot 207}{Pb^{204} \cdot 238} = \left[ \left( \frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} \right)_k - \left( \frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} \right)_n \right] \cdot \frac{1}{e^{\lambda t} - 1}. \quad (27)$$

При  $t=4.5$  млрд лет (возраст Земли) имеем:

$$\frac{U}{Pb^{204}} = \frac{18.90 - 9.43}{0.87} = 10.8.$$

Так как абсолютная распространенность  $Pb^{204}$  в смеси изотопов современного свинца равна 1.34%, то отношение общего содержания свинца к урану в весовых процентах будет:

$$Pb/U = \frac{100}{10.8 \cdot 1.34} = 6.9.$$

Отношение  $Pb/U$  в земной коре в весовых процентах принимается приблизительно равным 6.2.

Т а б л и ц а 76

Изотопный состав свинца и возраст некоторых галенитов Балтийского щита, вычисленный на основании формул (25) и (26) (по данным Тугаринова, 1957б; Виноградова и др., 1959б)

Образец, местонахождение	Изотопный состав свинца ( $Pb^{201} = 1$ )			Возраст, млн лет	
	$Pb^{206}$	$Pb^{207}$	$Pb^{208}$	Формулы (25)	Формулы (26)
Питкеранта, Карелия . . . . .	14.26	14.77	33.23	2300	2700
Кинно-Козинала, Финляндия {	14.27	14.64	32.96	2400	2800
	14.85	14.99	34.44	2000	2350
Беломорье, Карелия, северная Варака {	14.97	15.13	35.00	2000	2200
	14.76	14.96	35.20	1900	2200
Кемь, Карелия . . . . .	15.43	14.87	34.50	2000	2200
Сала, Швеция . . . . .	15.40	14.95	34.00	2000	2300
Ориярви, Финляндия {	15.74	15.46	34.04	1700	2000
	16.50	15.70	36.80	1100	1300
Лонгбон, Швеция . . . . .	15.83	15.45	35.60	1400	1700
Тэдино озеро, северная Карелия . . .	14.67	14.85	35.17	2000	2300
Юто, Швеция . . . . .	15.92	15.61	35.89	1100	1400
Фалун, Швеция {	15.34	14.99	33.84	1900	2300
	15.89	15.66	35.86	1100	1400
Корскё, Финляндия . . . . .	15.95	15.57	36.26	1200	1400
Атту, Финляндия . . . . .	15.82	15.47	35.89	1400	1700
Айала, Финляндия . . . . .	15.95	15.64	36.24	1000	1200
Пакила, Финляндия . . . . .	15.73	15.36	35.30	1600	1800
Пернайа, Финляндия . . . . .	15.85	15.51	36.00	1400	1700
Пенийавора, Финляндия . . . . .	15.74	15.45	35.98	1400	1700
Оутокульру, Финляндия . . . . .	14.90	15.23	35.21	1800	2100
Ялонвара, северное Приладожье . . .	14.95	15.04	34.35	2000	2300
Клее 6, Питкеранта . . . . .	14.72	14.96	33.61	2200	2500
Люпикко, Питкеранта . . . . .	14.66	14.88	33.75	2200	2500
Хонун ваара, Питкеранта . . . . .	14.60	14.86	33.54	2200	2500
Фадейн Келья . . . . .	14.90	14.92	33.71	2100	2400
Совдала, центральная Карелия . . .	14.88	14.91	33.31	2200	2500
Медвежий Остров, Норвегия . . . .	14.04	14.65	32.87	2400	2800

Аналогичные вычисления для тория приводят к значению отношения  $Pb/Th=1.82$ , а следовательно, отношение  $Th/U=3.78$ , т. е. практически равное наблюдаемому отношению в земной коре. Отсюда следует важный геохимический вывод о том, что в процессе дифференциации Земли Th и U обогащаются в силикатической оболочке в одинаковой степени. Правильность вычислений подтверждается полученными данными для изотопного состава свинца из железного метеорита Каньона Дьявола, принимаемого в качестве меры первоначального свинца.

Рассел (Russell, 1956) оценил содержание урана и тория в мантии с помощью данных по распространенности обычного свинца. Он нашел, что современное отношение  $Pb/U$  равно 8.6 для той части мантии, из которой выделились Киватиинские и Йеллоунайфские свинцы, и равно 8.0 для той части мантии, из которой выделились Гренвильские свинцы. Эти значения заметно отличаются от оценок Коллинза и других (Collins et al., 1953), которые получили  $Pb/U=7.4$ , и от нашей усредненной оценки, равной 6.9.

Возможно, что часть мантии, которая дает начало свинцовым рудам, способна сохранять некоторую неоднородность в содержании урана и свинца.

Из всего изложенного вытекает, что формулами, графиками и таблицами для вычисления возраста рудного свинца нужно пользоваться с большой осторожностью, так как наблюдаемый изотопный состав свинца может являться не только функцией времени, но также функцией распределения урана, тория и свинца при дифференциации мантии.

#### Рудные свинцы с аномальным изотопным составом

Как уже отмечалось, почти треть всех изученных образцов свинцовых руд содержит свинец с аномальным изотопным составом, причем наибольшее количество аномальных свинцов наблюдается в рудах, имеющих возраст менее миллиарда лет. С другой стороны, изотопный состав более древних свинцовых руд гораздо больше соответствует теоретически вычисленному среднему содержанию изотопов свинца для определенных моментов времени.

Экспериментально установлено, что изотопный состав обыкновенного свинца может различаться в пределах одного рудного поля (Виноградов и др., 1959б; Russell, 1956; Farquhar, Russell, 1957). Фэйр и Мела (Phair, Mela, 1956) исследовали изотопный состав свинца галенитов, взятых в пределах одного

геологического района, включающего зону минерализации, сильно обогащенную радиоактивными элементами. Результаты показали, что:

1) образцы галенитов из юго-западной части зоны минерализации по сравнению с образцами из северо-восточной части зоны обогащены тяжелыми изотопами свинца;

2) образцы трех галенитов из отложений вне зоны минерализации имеют изотопный состав, типичный для наиболее древних докембрийских обыкновенных свинцов.

Авторы предполагают, что их материнские магмы имеют различное содержание урана и тория.

Впервые аномальный изотопный состав рудных свинцов был установлен для образцов из Джоплин Миссури.

Впоследствии аномальные свинцы были найдены в районе Садбери, Онтарио (Russell et al., 1954). Для этих свинцов отношения  $Pb^{206}/Pb^{204}$  и  $Pb^{208}/Pb^{204}$  более аномальны, чем для района Джоплин, а отношение  $Pb^{207}/Pb^{204}$  не особенно высокое, что указывает на сравнительно недавнюю добавку радиогенной компоненты. Некоторые геологические провинции с широко развитыми галенитами аномального изотопного состава приведены в табл. 77.

Руды Садбери показывают значительные колебания в изотопном составе даже для проб из одного и того же рудника. Обычно в образцах галенитов с обыкновенным изотопным составом для регионов, где не найдено аномальных свинцов, колебания изотопного состава чрезвычайно малы. Например, пробы Анакон (табл. 72) не являются аномальными, а некоторые колебания в изотопном составе, как полагают авторы, обусловлены их происхождением из разных глубин мантии.

Изменения изотопного состава свинца из галенитов Садбери были использованы для определения их возраста (Russell et al., 1954). Авторы предположили, что эти свинцы являются смесью обыкновенного свинца одного и того же изотопного состава и разными количествами радиогенного свинца постоянного изотопного состава. Методом наименьших квадратов они определили отношение  $Pb^{207}/Pb^{206}$  равным  $0.134 \pm 0.007$ . Несложные вычисления показывают, что уран образовывал  $Pb^{206}$  и  $Pb^{207}$  в этом соотношении 1390 млн лет назад, что, следовательно, является верхним пределом возраста этих галенитов.

Вильсон и другие (Wilson et al., 1956) указывают, что четыре неаномальных образца галенитов Садбери (табл. 77) даются по  $Pb^{206}/Pb^{204}$  и  $Pb^{208}/Pb^{204}$  в 1260 млн лет, что находится в удовлетворительном согласии с возрастом пегматитов Гренвильского орогенеза в 1040 млн лет.

Из отношения  $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{206}$  в радиогенной компоненте, равной 1.54, можно вычислить, что такое отношение было 1200 млн лет назад в смеси тория и урана в отношении 5.4 : 1. Это отношение несколько выше среднего отношения Th/U в кристаллических породах, равного 3.5. Действительно отношение Th/U для пород зоны Садбери несколько повышенное, как было показано Кивилом (Keevil, 1944).

Жиров и другие (1957а) указывают, что аномальные свинцы из Карелии (табл. 77) достаточно резко различаются между собой, особенно по отношениям  $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$  и  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}$ . Это объясняется, по-видимому, наложением нескольких процессов минерализации этого района, проходивших в различное время.

Из приведенных данных для галенитов Тэдино озеро видно, что может иметь место миграция радиогенного свинца. Галенит II был найден в виде пленочек по спайности мусковита.

Если радиогенная компонента образовалась в период между  $t_1$  и  $t_2$ , то отношение изотопов свинца [на основании уравнения (23)] во время  $t_2$  будет:

$$\frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{206}} = \frac{1 (e^{\lambda t_1} - e^{\lambda t_2})}{139 (e^{\lambda t_1} - e^{\lambda t_2})}. \quad (28)$$

Подбирая разные  $t_1$  и  $t_2$ , можно оценить отношение  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$  для разных периодов. Случай, когда  $t_2=0$ , рассмотрен ранее [формула (15)]. Предположим, что  $t_1=t_2$ , тогда

$$\frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{206}} = \frac{\lambda' e^{(\lambda' - \lambda)t}}{139\lambda}, \quad (29)$$

т. е. изотопы свинца образовались из  $\text{U}^{238}$  и  $\text{U}^{235}$   $t$  лет назад.

На графике 50 (Тугаринов, 1956) нанесены кривые, характеризующие изменение отношения  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$  в урановых минералах в зависимости от времени. Кривая  $t=0$  отвечает изменению отношения  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$  в урановых минералах различного возраста в настоящее время. Если минералы образовались  $t$  лет назад, то изменение отношения  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$  в течение их жизни (с момента образования по настоящее время) иллюстрируется кривыми  $t=0.2, 1.0, 1.5$  и  $2.0$  млрд лет. Эти значения более полно даны в табл. 78.

Предположим, что минерал образовался 2 млрд лет назад и через 1.5 млрд лет после его образования в результате метаморфизма или каких-либо других процессов из него был вынесен успевший накопиться к тому времени радиогенный свинец.

Таблица 77

## Распространенность изотопов свинца аномальных галенитов

Месторождение	$Pb^{206}/Pb^{207}$	$Pb^{208}/Pb^{207}$	$Pb^{206}/Pb^{208}$
Рудник Садбери, Онтарио (Russell, Farquhar, Cumming, Wilson, 1954)			
Макким Майн (горизонт 1000) . . . . .	23.03	16.69	45.19
Макким Майн (горизонт 960) . . . . .	22.89	16.72	44.92
*Макким Майн (горизонт 800) . . . . .	16.30	15.85	36.97
*Макким Майн (горизонт 600) . . . . .	16.43	15.96	36.93
Фалконбридж Майн (горизонт 3300) . . . . .	24.29	17.04	45.70
Фалконбридж Майн (горизонт 2400) . . . . .	23.70	16.92	45.35
Фалконбридж Майн (горизонт 1700) . . . . .	24.20	16.95	45.58
*Фруд Майн . . . . .	15.99	15.84	36.56
Фруд Майн (пострудный сброс) . . . . .	23.01	16.90	45.07
Гарсон Майн . . . . .	22.95	16.69	44.79
Гарсон Майн (пострудный сброс) . . . . .	23.00	16.61	44.78
Ворлингтон Майн . . . . .	26.00	16.94	52.21
Харди Майн (горизонт 750) . . . . .	23.23	16.77	52.64
*Фэрбенк Тауншип (в измененных пегматитах) . . . . .	16.20	15.76	36.99
*Тредвелл Юкон Майн . . . . .	16.15	15.60	35.94
Галениты из Гандер Бай, Онтарио (Farquhar, Russell, 1957)			
Дорион Майн . . . . .	18.19	15.81	37.78
Озон Майн, северный берег оз. Лэйк Саприор . . . . .	18.32	15.89	37.14
Дорион, широта 48°54', долгота 88°33' . . . . .	18.55	15.95	37.82
Оджена Проперти, широта 48°40', долгота 88°50' . . . . .	20.72	16.40	38.28
Сильвер Монтэйн, Либстер . . . . .	30.05	18.26	41.17
Хильма Лэйк, Мактавиш . . . . .	30.65	18.10	41.45
Перл Стэйши, Мактавиш . . . . .	30.71	18.21	41.23
Карибю Майн, Мактавиш . . . . .	33.88	18.61	43.98
Рудник Три-Стейт, Джоилин Миссури (Russell, Farquhar, Cumming, Wilson, 1954)			
Диаманд Джо . . . . .	21.38	16.16	41.03
Вебер Вест Сайд . . . . .	22.15	16.21	41.63
Хоу (среднее из 2 анализов) . . . . .	22.29	16.27	41.78
Федерал-Джеррет . . . . .	22.70	16.25	42.16
Китти . . . . .	22.73	16.31	42.07
Вебер Вест Сайд . . . . .	22.12	16.22	41.63
Грейс В . . . . .	22.77	16.29	42.25
Отис Уайт . . . . .	22.77	16.28	42.13
Блю Гуз № 1 . . . . .	22.07	16.24	41.87
Вест Сайд . . . . .	22.16	16.31	41.98
Блю Гуз № 2 (среднее из 2 анализов) . . . . .	21.83	16.14	41.35

Таблица 77 (продолжение)

Месторождение	$Pb^{206}/Pb^{208}$	$Pb^{207}/Pb^{208}$	$Pb^{206}/Pb^{208}$
Балтийский щит, северная Карелия (Жиров и др., 1957а; Старик и др., 1957 г; Виноградов и др., 1959б)			
*Северная Варака . . . . .	14.58	14.76	35.20
*Тэдино озеро, жила 32, I . . . . .	14.67	14.85	35.47
Каменная Тайбола, I . . . . .	20.40	15.93	39.90
Каменная Тайбола, II . . . . .	20.40	15.62	39.00
Каменная Тайбола, III . . . . .	21.16	16.10	40.30
Большой Оленчик . . . . .	22.15	16.35	39.03
Постельное озеро . . . . .	20.38	15.68	38.70
«8-е марта» . . . . .	18.02	15.42	37.91
Хето-Ламбина . . . . .	30.56	16.93	38.23
Тэдино озеро, жила 32, II ( $Pb^{204} = 0.02$ ) . . . . .	100	13.57	1.87
Тэдино озеро, III ( $Pb^{204} = 0.07$ ) . . . . .	100	14.19	2.57
Алакурти . . . . .	25.60	16.49	37.59
*Кемь . . . . .	15.43	14.87	34.50

Примечание. Все свинцы, кроме обозначенных звездочкой, аномальны.

Изотопный состав этого свинца, естественно, должен соответствовать времени выноса, т. е. 0.5 млрд лет назад.

Например, желательнее оценить время образования аномальных галенитов Карелии (галениты Тэдино озеро II и III) и Витватерсранда. Для случая галенитов Тэдино озеро имеется галенит обычного изотопного состава (галенит I, табл. 77). Если вычесть компоненту обыкновенного свинца из аномального галенита II, зная содержание в смеси  $Pb^{204}$ ,

	$Pb^{204}$	$Pb^{206}$	$Pb^{207}$	$Pb^{208}$
Галенит II . . . . .	0.02	100	13.57	1.87
Галенит I . . . . .	0.02	0.29	0.29	0.37
	—	99.71	13.28	1.50

получим отношение  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , равное 0.132.

Аналогичным образом вычисляя отношение  $Pb^{207}/Pb^{206}$  для галенита III, получим его равным 0.133.

Как следует из графика 49, отношение  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , полученное из наклона прямой для минералов, перечисленных в табл. 70, равно 0.132, т. е. это совпадение еще раз подтверждает правильность приведенных рассуждений.

Вычислим это отношение для радиогенной компоненты аномального свинца из Витватерсранда. Поправку на обыкновен-

ный свинец внесем исходя из примерной оценки возраста этого месторождения в 2000 млн лет.

Pb <sup>204</sup>	Pb <sup>206</sup>	Pb <sup>207</sup>	Pb <sup>208</sup>
1.0	58.94	24.10	40.19
1.0	15.03	15.20	34.65
—	43.91	8.90	5.54

Отношение Pb<sup>207</sup>/Pb<sup>206</sup> будет равно 0.203.

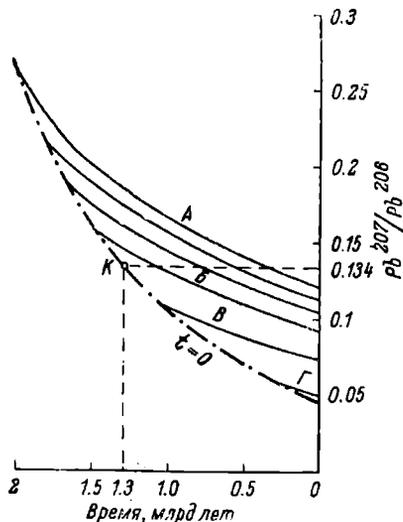
Сравнив полученные значения для свинцов Карелии и Витватерсранда с данными табл. 78 или фиг. 50 для возраста в 2000 млн лет, получим время отделения радиогенной компоненты аномальных галенитов от материнских урановых минералов. Для Карелии оно оказывается равным 350 млн лет, а для Витватерсранда — 1600 млн лет.

Фаркуар и Рассел при помощи уравнений (28) и (29) оценили время образования аномальных свинцов Тандер Бай. Верхний предел времени отделения радиогенной компоненты от материнского субстрата оказался равным примерно 1700 млн лет.

Нижний предел возраста может быть получен исходя из предположения, что галениты Тандер Бай с наиболее низким отношением радиогенных изотопов не разбавлялись радиогенными изотопами. По уравнениям Камминга,

$$\left. \begin{aligned} t_{206} &= 6.51 \cdot 10^9 \lg \frac{29.82 - x}{11.02}; \\ t_{208} &= 20.04 \cdot 10^9 \lg \frac{79.90 - z}{40.8}, \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

где  $x = \text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ , а  $z = \text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$ ; авторы нашли, что  $t_{206} = 350$  млн лет, а  $t_{208} = 930$  млн лет. Полученные результаты являются весьма приближенными.



Фиг. 50. Изменение отношения Pb<sup>207</sup>/Pb<sup>206</sup> в урановых минералах в разные моменты времени (A — 2.0; B — 1.5; B — 1.0; Г — 0.2 млрд лет).

Значения отношения  $\text{AsD/RaG}$  в урановых минералах

Время $t$ , млн лет										
	0	50	100	150	200	250	300	350	400	500
100	0.0473	0.0482								
200	0.0494	0.0503	0.0514	0.0518						
300	0.0515	0.0525	0.0536	0.0544	0.0558	0.0569				
400	0.0538	0.0548	0.0559	0.0569	0.0581	0.0593	0.0604	0.0617		
500	0.0562	0.0573	0.0584	0.0595	0.0605	0.0619	0.0631	0.0643	0.0657	
600	0.0588	0.0599	0.0610	0.0621	0.0634	0.0646	0.0658	0.0671	0.0685	0.0713
800	0.0645	0.0657	0.0669	0.0680	0.0693	0.0706	0.0719	0.0732	0.0746	0.0777
1000	0.0711	0.0722	0.0734	0.0747	0.0760	0.0773	0.0787	0.0802	0.0816	0.0847
1200	0.0783	0.0796	0.0809	0.0822	0.0836	0.0850	0.0865	0.0880	0.0895	0.0927
1400	0.0867	0.0880	0.0894	0.0908	0.0923	0.0938	0.0953	0.0969	0.0985	0.1019
1500	0.0919	0.0927	0.0941	0.0955	0.0970	0.0986	0.1001	0.1018	0.1035	0.1069
1700	0.1014	0.1029	0.1044	0.1060	0.1075	0.1091	0.1108	0.1125	0.1143	0.1179
1800	0.1070	0.1085	0.1101	0.1116	0.1133	0.1150	0.1167	0.1185	0.1202	0.1240
2000	0.1194	0.1210	0.1226	0.1243	0.1264	0.1278	0.1296	0.1315	0.1334	0.1374
2200	0.1335	0.1352	0.1370	0.1388	0.1406	0.1425	0.1444	0.1464	0.1485	0.1520
2500	0.1587	0.1606	0.1625	0.1624	0.1665	0.1686	0.1707	0.1729	0.1751	0.1797
3000	0.2140	0.2162	0.2185	0.2208	0.2232	0.2257	0.2282	0.2308	0.2334	0.2389

Эти методы вычисления связаны с многочисленными источниками ошибок.

1. Прежде всего к ошибкам приводит чрезвычайно упрощенное представление об образовании свинцовых руд. Если имеется неравномерность в распределении урана, тория и свинца, то уравнения (21) и (22) являются неточными. То же самое относится и к уравнению (23), что, естественно, приводит к ошибке в получаемом возрасте.

2. Точность определения константы распада  $U^{235}$ , установленная в  $\pm 1\%$ , приводит к ошибке в вычисляемом возрасте по уравнениям (21)—(23) в  $\pm 300$  млн лет для сравнительно молодых руд, использованных Гаутермансом. Для возраста Земли обе эти неопределенности приводят к следующей ошибке: для параметров Гаутерманса — 1400 млн лет, а по Дамону — 1100 млн лет.

3. Неопределенность изотопного состава первоначального свинца также очень велика. Требуется серьезные доказательства того, что метеоритная распространенность изотопов свинца идентична с первоначальной распространенностью изотопов свинца.

ли ца 78

разного возраста ( $t_0$ ) в разные моменты времени ( $t$ )

600	800	1000	1200	1400	1500	1700	1800	2000	2200	2500
0.0831										
0.0879	0.0950									
0.0961	0.1035	0.1118								
0.1054	0.1132	0.1219	0.1309							
0.1105	0.1185	0.1275	0.1375	0.1487						
0.1218	0.1302	0.1396	0.1501	0.1619	0.1683					
0.1280	0.1366	0.1463	0.1564	0.1691	0.1757	0.1902				
0.1416	0.1507	0.1609	0.1722	0.1849	0.1919	0.2070	0.2117			
0.1572	0.1674	0.1775	0.1895	0.2029	0.2101	0.2260	0.2374	0.2534		
0.1846	0.1952	0.2069	0.2199	0.2343	0.2486	0.2593	0.2636	0.2888	0.3115	
0.2446	0.2569	0.2706	0.2855	0.3023	0.3114	0.3309	0.3416	0.3646	0.3903	0.4347

Время отторжения свинцовой руды от материнского субстрата можно вычислить на основании радиохимических данных и изотопных составов свинца материнского субстрата и связанного с ним свинцового оруденения по формулам (31)—(33). Действительно, из формулы (24) получаем:

$$\left(\frac{206}{204}\right)_t = \left(\frac{206}{204}\right)_k - \alpha V (e^{\lambda t} - 1),$$

где  $\left(\frac{206}{204}\right)_t$  — измеренный изотопный состав рудного свинца, отторгнутого в момент времени  $t$ ;  $\left(\frac{206}{204}\right)_k$  — изотопный состав магматического свинца или свинца рудообразующих пород (для этой руды);  $\alpha V$  — коэффициент, зависящий от содержания радиоактивных элементов.

$$\alpha V = \frac{U^{238} \cdot Pb^{206}}{Pb^{204} \cdot U^{238}},$$

где  $U$  и  $Pb$  — содержание в весовых процентах в материнском субстрате;  $t$  — время отторжения.

$$\left. \begin{aligned} e^{\lambda t} &= \left[ \left( \frac{206}{204} \right)_k - \left( \frac{206}{204} \right)_t + \alpha V \right] \frac{1}{\alpha V}, \\ t &= \frac{1}{\lambda} \ln \left[ \left( \frac{206}{204} \right)_k - \left( \frac{206}{204} \right)_t + \alpha V \right] \frac{1}{\alpha V}, \\ t &= \frac{2.303}{\lambda} \lg \left[ \left( \frac{206}{204} \right)_k - \left( \frac{206}{204} \right)_t + \alpha V \right] \frac{1}{\alpha V}. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Аналогичным образом напишутся формулы для вычисления возраста по изотопам  $Pb^{207}$  и  $Pb^{208}$ .

$$t = \frac{2.303}{\lambda} \lg \left[ \left( \frac{207}{204} \right)_k - \left( \frac{207}{204} \right)_t + V \right] \frac{1}{V}; \quad (32)$$

$$t = \frac{2.303}{\lambda} \lg \left[ \left( \frac{208}{204} \right)_k - \left( \frac{208}{204} \right)_t + W \right] \frac{1}{W}. \quad (33)$$

Так как изотопный состав рудного свинца определяется с достаточной степенью точности, то, как видно из этих выражений, вычисленный возраст зависит главным образом от правильного выбора отношений  $(Pb^{206}/Pb^{204})_k$ ,  $(Pb^{207}/Pb^{204})_k$  и  $(Pb^{208}/Pb^{204})_k$ .

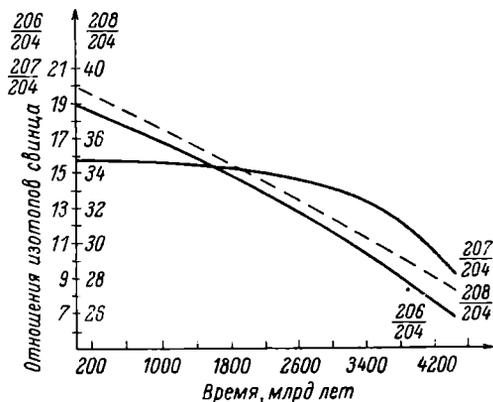
Если свинцовые руды являются производными изверженных пород, то в момент их отторжения они сохраняют какой-то средний изотопный состав материнских пород, поэтому связывать галениты с данными, полученными по одному образцу породы, как это делают некоторые авторы, по-видимому, неправильно.

С другой стороны, если руды произошли из глубинных частей Земли и являются самостоятельными дериватами магматических очагов, возраст которых близок к возрасту Земли, тогда можно оценить возраст рудных свинцов, зная изменение изотопного состава свинца во времени в среднем для земной коры. В этом случае имеются в виду руды, возраст которых более 1 млрд лет. Здесь остается неопределенность теоретической кривой изменения изотопного состава свинца во времени, но можно полагать, что в конце концов можно достаточно близко подойти к истинному закону эволюции изотопов свинца в земной коре с учетом дифференциации и что с повышением точности эксперимента появится возможность определения возраста таким методом.

Трудности такого рода определения времени отторжения руды вытекают из неопределенности содержания  $U$ ,  $Th$  и  $Pb$  в материнских породах. Действительно, часто даже неизве-

стен генезис исследуемых свинцовых руд, а вмещающие породы, сами являясь дифференциатами магматического вещества, не могут дать количественной характеристики самой материнской породы. Однако когда генезис руды известен, особенно для случаев осадочных месторождений, такой путь определения возраста руды может быть успешным.

Так как обычно геологам надо решать обратную задачу, т. е. найти связь между рудами и материнскими породами,



Фиг. 51. Изменение изотопного состава свинца в земной коре во времени.

то можно путем определения возраста оруденения по табл. 74 или графику (фиг. 51) искать такие породы, которые имели бы изотопный состав свинца, аналогичный изотопному составу свинца найденной руды в момент ее отделения.

### Определение возраста по свинцу из пород

Определение возраста пород обычно производится по включенным в них акцессорным минералам, при этом оказываются применимыми все описанные выше разновидности свинцового метода.

Большую сложность при определении возраста по акцессорным минералам представляет их выделение из пород. Применение тяжелых жидкостей затруднено тем, что многие из них содержат значительные количества обыкновенного свинца, а это вносит большие погрешности при определении содержания и изотопного состава свинца. Например, для выделения

из породы 1 г монацита, циркона или ортита требуется переработать несколько десятков или сотен килограммов породы в зависимости от ее типа, возраста и содержания радиоактивных изотопов (Tilton, 1951).

Одна из первых работ в Советском Союзе в этом направлении с применением масс-изотопного анализа была выполнена Комлевым и другими (1955). Анализу подвергались акцессорные монациты, выделенные из пород Украинского кристаллического массива.

Размельченная порода просеивалась, промывалась сначала до серого шлиха, который путем повторной промывки доводился до гранатового и монацитового концентратов. Дальнейшая очистка и разделение концентратов на минеральные фракции производились при помощи тяжелых жидкостей (бромформа и йодистого метилена), а затем путем электромагнитной сепарации. Окончательная очистка велась под микроскопом вручную.

Примеры определения возраста акцессорных монацитов приведены в табл. 79. Поправка на нерадиогенный свинец производилась по массе  $Pb^{204}$  (зная возраст этих пород).

Основными акцессорными минералами, которые используются для определения возраста пород, являются монациты и цирконы; ортит и сфен большей частью оказываются непригодными. Попытки использовать сумму тяжелых минералов, выделенных из пород, для определения возраста пока не привели к положительным результатам, и трудно надеяться в дальнейшем на успех.

Определение же возраста пород свинцово-изотопным методом в настоящее время чрезвычайно сложно.

Действительно, в породах отношение  $Pb/U$  колеблется в среднем в пределах 5—10, в то время как радиогенного свинца  $Pb^{206}$  и  $Pb^{207}$ , образующегося из урана, в смеси гораздо меньше. При возрасте породы в 1 млрд лет отношение  $Pb^*/U \sim 0.15$ , а для более молодых пород еще меньше. Из сопоставления этих цифр видно, что точность определения  $U$  и  $Pb$  должна быть чрезвычайно большой. Для определения возраста с точностью даже в 10% точность анализа должна лежать в пределах 0.1—0.01%, что практически недостижимо современными аналитическими методами.

Определение изотопного состава свинца может выполняться на современных масс-спектрометрах с точностью, достаточной для определения приближенного возраста по методу изохрон, который позволяет вычислить отношение  $Pb^{207}/Pb^{206}$  в радиогенной компоненте свинца исследуемых пород или первичного вещества пород.

Таблица 79

Радиохимические данные, изотопный состав свинца и возраст аксессуарных монацитов, выделенных из пород Украины (Комлев и др., 1958а, 1958б)

Местонахождение	Содержание, %			Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн лет			
	Pb	U	Th	204	206	207	208	$\frac{207}{206}$	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{208}{322}$
<b>Чарнокитовая формация</b>											
Сабаров, р. Южный Буг, из чарнокитовых гранитов . . . . .	0.93	0.112	9.87	0.044	8.43	1.50	100	1790	3400	2500	1800
Гивань, пегматондные выделения среди чарнокитовых гранитов . . . . .	0.90	0.130	8.45	<0.01	7.72	2.88	100	3850	2900	3450	2040
Сел. Березовка, из красных аплитондных гранитов чарнокитовой формации, Подолия	1.30	0.069	11.26	0.024	3.12	0.61	100	1520	2500	2000	1850
Ново-Украина, из черного норитсиенита (монциопита) . . . . .	0.78	0.132	6.02	0.26	11.57	5.52	100	2920	2500	2720	2120
Приазовье, из аплитопегматитов среди мигматитов . . . . .	0.805	0.134	8.64	0.036	6.44	1.12	100	1640	2130	1880	1830
<b>Кировоградский комплекс</b>											
Кировоград, р. Сухоглея, из порфировидных крупнозернистых гранитов . . . . .	0.97	0.63	6.97	0.24	33.1	8.97	100	2620	2240	2450	2050
Бобринец, р. Бобринка, из неяснопорфировидного среднезернистого гранита . . . . .	0.80	0.62	6.88	0.16	34.4	5.92	100	1800	1950	1860	1680
Хут. Прибрежный, р. Сухоглея, делювий на трахитоидном граните . . . . .	0.905	0.31	7.68	0.09	13.95	2.22	100	910	2050	1525	2100
Капустянский карьер, красный трахитоидный гранит . . . . .	0.75	0.26	7.28	0.01	11.38	1.79	100	2450	1900	2100	1950
Живые Воды, делювий на трахитоидном граните . . . . .	0.42	0.202	3.66	0.15	18.00	3.70	100	1470	1780	1635	1900
«Черпонный каменотес», р. Черный Ташлык крупнозернистый порфировидный гранит	0.73	0.33	7.68	0.01	16.05	2.55	100	2450	1970	2200	1710
Сел. Трикраты, р. Арбузинка, крупнозернистый порфировидный гранит . . . . .	1.00	0.66	7.56	0.12	32.00	4.35	100	1300	2120	1760	1960

Табл

## Изменение изотопного состава свинца гр

№ образца гранитов Терской Ала-Тау	Содержание, $10^{-6}$ г/г			Th/U	Pb/U	Pb/Th	Изотоп- ный состав свинца ( $Pb^{201} = 1$ )			
	U	Th	Pb					0	20	
1102	12.6	20.0	22.0	1.59	1.75	1.1	{	206	21.16	19.93
								207	16.00	15.91
								208	40.00	39.23
1103	12.9	35.0	28.0	2.71	2.17	0.94	{	206	20.36	19.37
								207	16.00	15.97
								208	39.00	38.10
239	1.4	9.0	24.0	7.14	17.1	2.71	{	206	18.50	18.40
								207	15.92	15.92
								208	38.60	38.37
276	2.9	8.0	71.0	2.76	24.4	8.9	{	206	17.89	17.81
								207	15.69	15.69
								208	38.40	38.29
1108	12.3	35.0	38.0	2.84	3.08	1.08	{	206	19.77	19.30
								207	15.00	14.91
								208	38.20	37.40
1106	11.4	32.0	26.0	2.8	2.3	0.81	{	206	20.85	19.96
								207	16.08	16.03
								208	40.08	39.25
3050	14.3	30.0	20.0	2.1	1.4	0.67	{	206	20.18	18.71
								207	15.65	15.57
								208	38.90	37.93
1110	23.2	30.0	24.0	1.3	1.0	0.8	{	206	22.45	20.39
								207	16.11	15.99
								208	39.88	38.95
173	3.5	29.0	39.0	8.3	11.1	1.34	{	206	19.35	19.19
								207	15.85	15.83
								208	38.90	38.42
2813*	4.0	26.0	22.0	6.5	5.5	0.85	{	206	19.51	19.15
								207	16.19	16.18
								208	39.62	38.84

Предпосылки этого метода вычисления заключаются в следующем: исследуемые граниты произошли из одного магматического очага и примерно в одно и то же время. Следовательно, изотопный состав первичного свинца в этих гранитах должен быть приблизительно одинаков, а различия в измеренном изотопном составе обуславливаются только различным содержанием радиогенного свинца в гранитах из-за разного содержа-

ица 80

## птов Терской Ала-Тау во времени (Соботович, 1960б)

Время, млн лет										
400	600	800	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500
18.65	17.38	16.06	14.70	10.67	7.20	2.59	—	—	—	—
15.84	15.76	15.65	15.52	15.08	14.32	13.18	11.26	8.15	3.08	—
38.64	38.01	37.31	36.68	34.96	23.24	31.46	29.62	27.77	25.87	23.96
18.37	17.36	16.33	15.26	12.40	9.33	8.74	2.45	—	—	—
15.92	15.85	15.77	15.67	15.32	14.76	13.84	12.35	9.93	5.98	—
37.24	36.39	35.45	34.60	32.29	29.98	27.58	25.10	22.62	20.06	17.49
18.27	18.15	18.02	17.89	17.54	17.16	16.75	16.31	16.15	15.32	14.77
15.91	15.91	15.90	15.89	15.85	15.78	15.67	15.49	15.21	14.75	14.00
38.13	37.88	37.60	37.35	36.68	36.01	35.31	34.59	33.87	33.12	32.37
17.73	17.64	17.55	17.47	17.22	16.96	16.68	16.38	16.05	15.69	15.31
15.69	15.68	15.68	15.64	15.59	15.51	15.39	15.19	15.19	14.74	14.33
38.21	38.14	38.06	37.98	37.79	37.59	37.38	37.17	36.95	36.73	36.52
18.32	17.98	17.24	16.51	14.40	12.35	10.33	7.92	6.26	1.66	—
14.87	14.83	14.78	14.73	14.48	14.12	13.42	12.44	10.41	8.10	2.87
36.80	36.10	35.50	34.90	33.20	31.55	29.90	28.20	26.10	24.42	22.65
18.98	18.00	16.99	15.92	13.17	10.17	6.94	3.47	—	—	—
15.97	15.91	15.83	15.64	15.40	14.85	13.95	12.50	10.14	6.31	0.07
48.40	37.54	36.59	35.73	33.40	31.08	28.06	26.16	23.67	21.08	18.50
17.17	15.62	14.02	12.38	7.97	3.23	—	—	—	—	—
15.48	15.38	15.25	15.10	14.56	13.68	12.26	9.95	6.15	0.06	—
36.91	35.89	34.77	33.75	31.00	28.25	25.40	22.54	19.48	16.43	13.38
18.32	16.05	13.73	11.50	4.84	—	—	—	—	—	—
15.80	15.73	15.34	15.00	14.45	13.35	11.78	9.00	6.90	4.20	—
38.00	37.00	35.90	35.20	33.80	32.00	30.10	28.00	26.00	24.30	22.70
19.00	18.80	18.61	18.40	17.85	17.26	16.63	15.94	15.20	14.40	13.53
15.81	15.79	15.77	15.75	15.71	15.61	15.42	15.14	14.67	13.80	12.50
37.92	37.41	36.87	36.36	35.01	33.66	32.25	30.80	29.35	27.84	26.34
18.76	18.36	17.95	17.53	16.40	15.18	13.87	12.46	10.94	9.26	7.50
16.16	16.14	16.10	16.07	15.93	15.70	15.34	14.75	13.78	12.22	9.67
38.03	37.22	36.33	35.52	33.34	31.15	28.89	26.54	24.19	21.76	19.34

ния в них урана и тория. Этот метод вычисления возраста связан со значительными погрешностями, обусловленными как достоверностью принятых предпосылок, так и погрешностями масс-спектрометрического анализа.

В табл. 80 приводятся данные для серии гранитов, взятых в различных участках хребта Терской Ала-Тау.

Определение отношения  $Pb^{207}/Pb^{206}$  в радиогенной компо-

ненте производится с помощью построения изохроны в координатах  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}$  относительно  $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ . Тангенс угла наклона соответствует искомому отношению  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ . С помощью метода наименьших квадратов легко получить уравнение изохроны для этих 10 образцов:

$$y = 15.71 + 0.070x.$$

Среднеквадратичная погрешность составляет  $\pm 7\%$ . Коэффициент 0.070 представляет собой отношение  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$  в радиогенной компоненте свинца гранитов и соответствует возрасту в  $950 \pm 70$  млн лет. Если бы распределение урана и свинца в материнской магме было равномерным, то этот возраст должен отвечать времени образования пород этого района. Полученное завышенное значение возраста, очевидно, связано либо с гетерогенностью содержания урана и свинца в материнской магме, либо с аналитическими ошибками эксперимента.

С появлением данных по изотопному составу свинца из пород и приуроченных к ним галенитов ряд исследователей оценивал время отторжения свинцовой руды от материнского субстрата по первичному свинцу из породы, а также определял возраст отдельных образцов пород по изотопному составу первичного свинца. Они получили удовлетворительные результаты.

Можно применить такой же метод для определения возраста гранитов, приведенных в табл. 80. Для этой цели необходимы данные по содержанию U, Th и Pb, а также данные по изотопному составу свинца из этих гранитов, тогда можно вычислить изменение изотопного состава свинца гранитов во времени от 0 до 4.5 млрд лет в предположении, что отношения Pb/U и Pb/Th оставались постоянными с момента образования гранитов. Накопление радиогенных изотопов свинца учитывается с помощью формул (12)—(14).

Сопоставляя данные по изменению изотопного состава этих гранитов с теоретически вычисленным изменением изотопного состава свинца в земной коре во времени, можно отметить на оси времени точки, когда изотопный состав свинца этих гранитов совпадал с теоретически вычисленным изотопным составом (фиг. 51). Этот момент должен соответствовать времени образования этих гранитов. Практически это осуществляется графическим путем. Точки пересечения экспериментальной кривой накопления каждого изотопа свинца с соответствующей теоретической кривой дают искомый возраст. Таким образом производится определение возраста по трем независимым отношениям:  $\text{Pb}^{210}/\text{Pb}^{214}$ ,  $\text{Pb}^{217}/\text{Pb}^{214}$  и  $\text{Pb}^{218}/\text{Pb}^{214}$ . Вычисленный таким путем возраст этих гранитов приведен в табл. 81 (Соботович, 1960 г.).

Эти граниты по геологическим представлениям относятся к каледонской эпохе складчатости. Определения абсолютного возраста, выполненные аргоновым и гелиевым методами, в среднем дают цифры, лежащие в пределах 300—400 млн лет, а по изохронам — 950 млн лет. К сожалению, возраст этих гранитов другими методами не определялся. Как видно из табл. 81, возраст по различным изотопным соотношениям варьирует в значительной степени, причем половина всех полученных результатов не соответствует действительности.

Это можно объяснить рядом обстоятельств, которые затрудняют применение теоретически вычисленных значений изменения изотопного состава свинца в земной коре со временем к определенным геологическим районам. Если распределение урана и свинца в мантии и равномерно, не исключена возможность локальной ее дифференциации во время разделения земли на оболочки.

К тому же сама материнская магма, из которой происходят исследуемые граниты, могла быть гетерогенной по своему составу задолго до того, как образовались эти породы. Неоднородность в распределении урана и свинца также может быть вызвана различной степенью взаимодействия магмы с вмещающими породами.

Следует отметить, что незначительные погрешности определения содержания урана, свинца и изотопного состава свинца приводят к большим ошибкам при определении возраста изложенными выше методами. Для сравнительно молодых гранитов (например, Терской Ала-Тау) недостатки метода изохрон в значительной мере увеличиваются.

Рассмотрение результатов изучения свинцового метода показывает, что проводившиеся в последнее время исследования значительно расширили его применимость для решения многих вопросов геохронологии. Успех развития свинцового метода связан с необходимостью дальнейшего изучения процессов миграции урана, тория и продуктов их распада.

Таблица 81  
Возраст гранитов Терской Ала-Тау

№ образца	Возраст, млн лет		
	206/204	207/204	208, 204
1102	450	400	850
1103	500	600	100
239	300	—	300
276	600	600	300
1106	700	850	550
3050	250	100	100
1110	450	600	500
1103	700	—	—
173	—	700	500
2813	—	—	450

---

## Глава III

### АРГОНОВЫЙ МЕТОД

#### § 1. ОСНОВЫ МЕТОДА

Первые указания на слабую  $\beta$ -активность солей калия были сделаны Томсоном (Thomson, 1905). Экспериментально существование этой активности доказали Кемпбелл и Вуд (Campbell, Wood, 1906). Масс-спектрометрический метод анализа позволил Астону и Томпсону (Aston, Thompson, 1921) обнаружить два изотопа калия —  $K^{39}$  и  $K^{41}$ . Несколько позднее Хевеши и Лонгstrup (Hevesy, Longstrup, 1928) получили путем дробной дистилляции образец калия с несколько большим атомным весом и активностью. Они пришли к заключению, что радиоактивным является какой-то новый изотоп калия с массой несколько большей 39.

Вскоре Ниру (Nier, 1935) и Брюеру (Brewer, 1935) на масс-спектрографе большой чувствительности удалось обнаружить незначительные количества изотопа калия с массой 40 и оценить его распространенность:

$$K^{39}/K^{40} = 8600 \text{ или } K^{40} = 0.011 \pm 0.001\% \text{ (по Ниру),}$$

$$K^{39}/K^{40} = 8300 \pm 100 \text{ (по Брюеру).}$$

Механизм радиоактивного распада  $K^{40}$  правильно объяснил впервые Вейцзекер (Weizsäcker, 1937), который показал, что  $K^{40}$  распадается двумя путями: в  $A^{40}$  путем  $K$ -захвата и в  $Ca^{40}$  путем  $\beta$ -распада.

В дальнейшем Эванс (Evans, 1940) и независимо от него Томпсон и Роуланд (Thompson, Rowland, 1943) предложили использовать распад  $K^{40}$  с образованием  $A^{40}$  для определения возраста калиевых минералов.

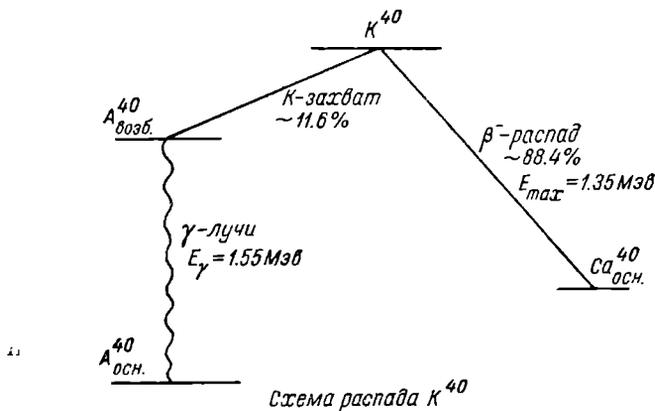
Томпсон и Роуланд (Thompson, Rowland, 1943), а несколько позднее Хлопин и Герлинг (1947) высказали мысль о том, что

в древних калиевых минералах в результате распада  $K^{40}$  накапливается только изотоп аргона  $A^{40}$  в количествах, отвечающих возрасту, и практически не содержатся  $A^{36}$  и  $A^{38}$ . Опыты, поставленные Герлингом и Титовым (1949) по выделению аргона из силвина Соликамского калиевого месторождения ( $t=2 \cdot 10^8$  лет) и изучению его изотопного состава, показали, что аргон состоит только из изотопа с массой 40 и практически не содержит  $A^{36}$ .

Аналогичные результаты были получены Олдричем и Ниром (Aldrich, Nier, 1948) на 4 минералах. Высокое (до 99% и более) содержание  $A^{40}$  было обнаружено в аргоне, выделенном из минералов, целым рядом других авторов.

При расположении минералов в порядке увеличения их возраста оказалось, что с увеличением возраста отношение  $A^{40}/K^{40}$  увеличивается (фиг. 52).

Правильная схема распада  $K^{40}$  была впервые предложена Зюсом (Suess, 1948). Дальнейшие уточнения ее проводились целым рядом авторов на протяжении нескольких лет. Сойер и Виденбек (Sawyer, Wiedenbeck, 1950) определили все ее основные параметры



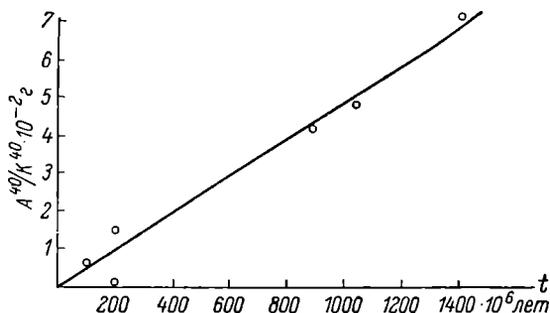
В дальнейшем потребовались установление и уточнение постоянных распада  $K^{40}$ . Эти определения проводились физическим и геохимическим методами.

### Постоянные распада $K^{40}$

Константа  $\beta$ -распада по своей абсолютной величине почти в 10 раз больше значения константы  $K$ -захвата, поэтому определение ее может быть выполнено с большей степенью точности.

Разброс значения  $\lambda_{\beta^-}$ , определенных рядом авторов методом абсолютного счета  $\beta^-$ -частиц, колеблется в пределах  $(4.62-5.50) \cdot 10^{-10}$  год $^{-1}$ .

Анализ этих данных показывает, что значения средней величины  $\lambda_{\beta^-}$ , принятые в обзорных работах, существенно не отличаются друг от друга и согласуются с последними данными Мак Нейра ( $\lambda_{\beta^-} = 4.7 \cdot 10^{-10}$ ) (McNair et al., 1955). Поэтому величина скорости  $\beta^-$ -распада  $K^{40}$  — 27.6  $\beta^-$ -расп./сек.



Фиг. 52. Зависимость отношения  $A^{40}/K^{40}$  от возраста минерала.

на 1 г калия является наиболее вероятной с точностью порядка  $\pm 6\%$ .

Константа ( $\lambda_K$ )  $K$ -захвата  $K^{40}$  определена двумя независимыми методами: физическим и геохимическим.

**Физический метод определения  $\lambda_K$  и  $\lambda_K/\lambda_{\beta^-}$ .** Определение  $\lambda_K$  и отношения разветвления может быть выполнено по рентгеновскому и  $\gamma$ -излучению.

Данные по определению  $\lambda_K$ , полученные методом абсолютного  $\gamma$ -счета, в общем дают удовлетворительное согласие (табл. 82).

Анализ приведенных определений скорости эмиссии  $\gamma$ -квантов показывает, что в среднем она равна  $3.28 \pm 0.4$   $\gamma$ -кванта в секунду на 1 г калия и отвечает значению  $\lambda_K = 5.8 \cdot 10^{-11}$  год $^{-1}$ . При  $\lambda_{\beta^-} = 4.76 \cdot 10^{-10}$  год $^{-1}$  отношение  $\lambda_K/\lambda_{\beta^-} = 0.118$ .

**Геохимический метод определения  $\lambda_K$  и  $\lambda_K/\lambda_{\beta^-}$ .** Константа  $\lambda_K$  может быть вычислена, если известно отношение  $A^{40}/K^{40}$  по крайней мере для двух минералов известного возраста. Тогда, пользуясь уравнением для вычисления возраста и принимая  $\lambda_{\beta^-} = 4.7 \cdot 10^{-10}$  год $^{-1}$ , можно вычислить константу  $\lambda_K$ .

Т а б л и ц а 82

Результаты определения  $\lambda_K$  и  $\lambda_K/\lambda_{\beta^-}$  физическим методом

Скорость распада $\gamma$ -имп./сек. на 1 г К	$\lambda_K$ , $10^{-11}$ год $^{-1}$	$\lambda_K/\lambda_{\beta^-}$	Автор
$3.6 \pm 0.8$	6.2	—	Gleditsch, Graf, 1947.
2.6	—	—	Hess, Roll, 1948.
$3.6 \pm 0.3$ *	6.2	0.102	Sawyer, Wiedenbeck, 1949.
$3.1 \pm 0.3$	5.33	0.112	Houtermans et al., 1950.
3.00	5.14	0.098	Spiers, 1950.
$3.4 \pm 0.2$	5.85	0.116	Faust, 1950.
$3.4 \pm 0.5$	5.85	0.127	Graf, 1950.
$3.5 \pm 0.14$	6.03	0.125	Backenstoss, Goebel, 1950.
$3.39 \pm 0.12$	5.83	0.123	Wetherill, 1957.

\* В пересчете Везерилла (Wetherill, 1957) —  $2.88 \pm 0.3 \gamma$  имп./сек.

Однако для того чтобы такое определение было достоверным, нужно быть уверенным в том, что:

- 1) исследуемый минерал сохранил весь  $A^{40}$ , образовавшийся при распаде калия;
- 2) аргон из минерала выделен полностью;
- 3) возраст исследуемых минералов известен точно.

Все полученные результаты определения константы  $\lambda_K$  геохимическим методом представлены в табл. 83.

Низкое значение  $\lambda_K/\lambda_{\beta^-}$ , полученное Олдричем и Ниром (Aldrich, Nier, 1948), объясняется, возможно, неполным выделением  $A^{40}$  из исследовавшегося микроклина.

Герлинг и Титов (1949) определяли  $\lambda_K$  на четырех различных минералах, возраст которых был установлен по данным свинцового и гелиевого методов. В среднем для этих образцов (сильвин, микроклин, амазонит и карналлит) было получено значение  $\lambda_K = (6.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-11}$  год $^{-1}$  при величине  $\lambda_{\beta^-} = 4.9 \cdot 10^{-10}$  год $^{-1}$ .

Близкие результаты были получены также Ингремом и другими (Inghram et al., 1950) по сильвину Стасфуртских соляных отложений (возраст  $100 \cdot 10^6$  лет). Величина отношения  $\lambda_K/\lambda_{\beta^-}$  оказалась равной 0.126.

Значения отношения разветвления 0.06, полученные Маузафом (Mousuf, 1952), Фаркуаром (Farquhar, 1954), Расселом и другими (Russell et al., 1953), следует считать неверными, так как примененный авторами метод сплавления

Таблица 83

Результаты определений  $\lambda_K$  и  $\lambda_K/\lambda_\beta$ - геохимическим методом

$\lambda_K, 10^{-11}$ год <sup>-1</sup>	$\lambda_K/\lambda_\beta$ -	Минерал	Автор
—	0.09—0.09	Микроклип и др.	Aldrich, Nier, 1948.
6.1 ± 1.2	0.124	Сильвин и др.	Герлинг, Титов, 1949.
6.2	0.126	Сильвин.*	Inghram et al., 1950.
—	0.066	Микроклип.	Mousuf, 1952.
—	0.06	»	Farquhar, 1954.
—	0.06	»	Russell et al., 1953.
6.35	0.13	»	Wasserburg, Hayden, 1954.
—	0.09	»	Shillibeer et al., 1954.
—	0.085	»	Wasserburg, Hayden, 1955a, 1955c.
—	0.105	Слюда.	Wetherill et al., 1955.
6.2	0.126	»	Герлинг и др., 1955б.
6.02	0.123	Мусковит.	Герлинг и др., 1957.
5.57	0.117	Слюда.	Wetherill et al., 1956б.
—	0.107—0.119	На слюдах и микро- клипах.	Wasserburg et al., 1956.
—	0.123	То же.	Carr, Kulp, 1957.
5.49	0.116 **	Мусковит.	Герлинг, 1958.

\* Масс-спектрометрическое определение  $A^{40}$  и  $Ca^{40}$ .

\*\* Исправленное значение.

с металлическим натрием не обеспечивал полного выделения аргона из минерала. В дальнейшем Вассербург и Хайден (Wasserburg, Hayden, 1954) на этих же образцах получили отношение, равное 0.13. Шиллибер и другие (Shillibeer et al., 1954) вновь провели определение  $\lambda_K/\lambda_\beta$  на этих же образцах и получили отношение 0.09. Однако, как показали дальнейшие исследования, полевые шпаты теряют значительные количества аргона и не пригодны для определения констант. Вассербург и Хайден (Wasserburg, Hayden, 1955a, 1955c) путем многочисленных определений отношения  $A^{40}/K^{40}$  на полевых шпатах показали, что при отношении разветвления  $R = 0.085$  и  $\lambda_{\text{общ}} = 5.5 \cdot 10^{-10}$  год<sup>-1</sup> данные аргонного метода хорошо согласуются с возрастом, определенным свинцовым методом в широком интервале геологического времени. На этом основании ими было сделано предположение, что в полевых шпатах потери аргона не происходит. Чтобы объяснить такое несоответствие, Герлинг с сотрудниками (1956) провели новое определение константы  $K$ -захвата калия на 6 минералах различного возраста. Новая вели-

чина  $\lambda_K = (6.02 \pm 0.55) 10^{-11} \text{ год}^{-1}$  мало отличалась от полученного ими ранее значения. Этому определению предшествовала большая работа по изучению пригодности минералов для определения возраста аргоновым методом, показавшая значительно бóльшую пригодность слюд для определения возраста, чем полевых шпатов.

Расхождение данных по возрасту, получаемых по биотиту и микроклину, особенно отчетливо выявилось при сопоставлении цифр аргонового метода с данными, полученными по свинцовому методу для некоторых уранинитов (Герлинг и др., 1955б). Как правило, возраст, полученный по микроклинам, оказался значительно ниже возраста, полученного по слюдам, что указывало на потерю  $A^{40}$  микроклинами, достигавшую 30%.

Различные определения константы  $K$ -захвата, выполненные по слюдам (табл. 83), дают удовлетворительное согласие. Наиболее высокое значение величины  $\lambda_K$  по слюдам было получено Герлингом для трех мусковитов Беломорья. В дальнейшем Герлинг (1958) на основе теоретических представлений о явлении метаморфизма принял возраст этих мусковитов равным 1950 млн лет вместо  $1800 \pm 100$  млн лет, тогда константа  $K$ -захвата оказалась равной  $5.4 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$ . Это находилось в согласии с определением Везерилла и других (Wetherill et al., 1956с), которые провели определение константы  $\lambda_K$  на молодых слюдах из пегматитов.

Везерилл и другие показали, что возраст молодых минералов почти линейно зависит от  $\lambda_K$  и не зависит от  $\lambda_{\beta^-}$ . Проведенное Везериллом сравнение значений возраста, полученных свинцовым методом, с данными аргонового метода, рассчитанными, если принять величину  $\lambda_K = 5.57 \pm 0.26 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$  и  $\lambda_{\beta^-} = 4.72 \pm 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ , показало хорошую сходимость данных вплоть до самых древних образований.

**Изотопный состав калия.** Калий, среднее содержание которого в земной коре оценивается в 2,6%, представляет собой смесь трех изотопов:  $K^{39}$ ,  $K^{40}$  и  $K^{41}$ . Из них  $K^{39}$  и  $K^{41}$  стабильны. Относительная распространенность изотопов калия определена Ниром (Nier, 1950а):

$$K^{39} - 93.08 \pm 0.04\%,$$

$$K^{40} - 0.0119 \pm 0.001\%,$$

$$K^{41} - 6.91 \pm 0.04\%.$$

При вычислении возраста используется соотношение

$$\frac{K^{40}}{K^{39} + K^{41}} = 0.0122 \text{ вес. } \%.$$

Постоянство этого отношения было установлено многими исследователями. Бильтц и Маркус (Biltz, Marcus, 1939) провели серию измерений  $\beta$ -активности калия ряда минералов (мусковит, лейцит, ортоклаз, лепидолит и др.) разных месторождений и показали ее постоянство.

Будиш и Брюер (Baudisch, Brewer, 1939) выделили KCl из Хасорского источника (США) и показали одинаковую ее активность с  $\beta$ -активностью поваренной соли. Брюер (Brewer, 1939) показал тождество изотопного состава калия Везувия с изотопным составом калия почвенных глин. Постоянство содержания  $K^{40}$  было установлено для калия из образца гранита, извлеченного с глубины 760 м (Smythe, 1939), в связи с чем отрицалась возможность образования  $K^{40}$  из  $K^{39}$  под действием космических нейтронов.

Активность хлористого калия, выделенного из метеорита Пултуск, по данным Шамба и других (Schumb et al., 1939), не отличается от  $\beta$ -активности хлористого калия земного происхождения.

Таким образом, величину отношения  $K^{40}/K^{39} + K^{41}$  можно считать постоянной в пределах точности современных методов ее измерения.

**Изотопный состав аргона.** По своему составу атмосферный аргон является смесью трех стабильных изотопов, относительная распространенность которых была определена Ниром (Nier, 1950a):  $A^{36}$  (0.337%),  $A^{38}$  (0.063%) и  $A^{40}$  (99.6%).

Содержание аргона в воздухе — 0.93% по объему. Вследствие непрерывного образования изотопа  $A^{40}$  содержание аргона в атмосфере постепенно увеличивается. Одним из основных источников такого увеличения является выделение аргона в результате разрушения горных пород и вулканических процессов. В ряде fumaroll и соффиони Италии обнаружено значительное обогащение  $A^{40}$  по сравнению с воздушным аргонном, обусловленное распадом  $K^{40}$  в земной коре (Boato et al., 1952). Общее содержание  $A^{40}$  в атмосфере оценивается в  $6.53 \cdot 10^{19}$  (Ранкама, 1956).

Аргон, выделенный из минералов и горных пород, в основном радиогенного происхождения, и в нем, как правило, должны отсутствовать изотопы  $A^{38}$  и  $A^{36}$ . Однако в действительности такие случаи редки и приходится вводить поправку на содер-

жание «воздушного» аргона в исследуемой пробе газа, извлеченного из минерала.

Анализ экспериментальных данных показывает, что количество аргона, которое попадает в прибор в силу несовершенства вакуума и за счет диффузии аргона через раскаленный кварц, в ряде случаев достигает величины порядка  $5-10 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup> аргона.

Количество «воздушного» аргона зависит в основном от качества кварца. В целом ряде пород содержатся значительные количества фтористых минералов, при нагревании которых освобождается химически активный фтор. Вступая в соединение с кварцем, он разъедает его стенки и освобождает газ из газовых «пузырей» кварцевых трубок. В таких «пузырях» газа всегда содержится некоторое количество воздушного аргона.

Нортон (Norton, 1953), изучая диффузию газов через различные сорта стекол, показал, что наибольшая скорость диффузии наблюдается через плавленый кварц. Для аргона коэффициент диффузии при 700° равен  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/сек.

Появление «воздушного» аргона может быть обусловлено также наличием адсорбированного аргона на поверхности минерала. В то же время подлежит уточнению и вопрос о возможности захвата аргона минералом в момент его кристаллизации. Если такой аргон окклюдируется минералом из магмы или унаследуется из более древних пород, то значения возраста для соответствующих образцов должны оказаться завышенными.

Чтобы заметить подобную аномалию, было предложено производить определение отношения  $A^{40}/K^{40}$  для разновозрастных минералов с различным содержанием в них калия (Герлинг и др., 1957). Постоянство отношения  $A^{40}/K^{40}$  должно свидетельствовать об отсутствии избыточного аргона любого происхождения. По данным Герлинга, заметное количество избыточного  $A^{40}$  оказалось в одном из гранитов центральной Карелии. Опыты Дамона и Калпа (Damon, Kulp, 1957) показали практическое отсутствие первичного аргона, как в не содержащей калий кальциевой слюде (маргарите), так и в когнетичных ей калиевых слюдах. В подавляющем большинстве случаев в главных калийсодержащих порообразующих минералах «избыточный» аргон отсутствует, а попытки объяснения таким путем больших значений отношений  $A^{40}/K^{40}$ , получаемых для слюд по сравнению с геологически разновозрастными полевыми шпатами, не увенчались успехом. Особое положение в отношении наличия в них избыточного аргона занимают берилл, кордиерит и турмалин. Вопрос о наличии в берилле избыточных благородных газов, в частности гелия, многократно служил предметом специальных исследований начиная с 1908 г.

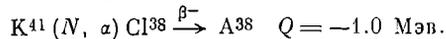
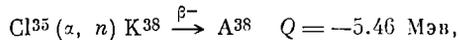
(Strutt, 1908a, 1908b, 1908c). Последняя подробная сводка по этому вопросу принадлежит Дамону и Калпу (Damon, Kulp, 1958), которые показали, что в берилле и кордиерите количество избыточного аргона (и гелия) возрастает с возрастом минерала, но не устанавливается никакой связи между этим явлением и количеством калия в минерале, его химическим составом и минералогическим парагенезисом. Эту зависимость они объясняют большим количеством выделявшегося аргона (и гелия) в геологическом прошлом, обусловленном более значительным прогревом оболочки и земной коры. Способность берилла захватывать в момент кристаллизации избыточное количество газов авторы склонны увязывать с особенностями его кристаллической структуры, заключающимися в том, что кольца слагающих этот минерал радикалов имеют внутри большие свободные каналы, которые частично запираются ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cs}^+$ .

Значительный интерес представляют колебания изотопного состава аргона, обнаруженные в урановых минералах.

Флеминг и Тод (Fleming, Thode, 1953), а затем и Везерилл (Wetherill, 1954) изучили изотопный состав аргона, выделенного из урановых минералов различного возраста (табл. 84).

Во всех исследованных образцах отношение  $A^{36}/A^{38}$  оказалось значительно ниже нормального, изменяясь от 1.61 до 5.18, т. е. более чем в 3 раза по сравнению с отношением  $A^{36}/A^{38}$  в аргоне воздуха (5.18).

Максимальные отклонения были констатированы для урановых смолк с высоким содержанием урана. Такое различие нельзя объяснить процессами естественного разделения изотопов. Так как никакой зависимости между возрастом минерала и отношением  $A^{36}/A^{38}$  нет, то было предположено, что вариации изотопного состава аргона связаны с некоторыми ядерными реакциями. В качестве наиболее вероятных приводятся реакции типа  $(\alpha, p)$   $(\alpha, n)$  и  $(n, \alpha)$ .



Везерилл считает наиболее вероятной реакцию  $\text{Cl}^{35}(\alpha, p)$ .

Однако Шуколюковым (1959) было показано экспериментально, что количество  $A^{38}$  не возрастает в зависимости от содержания  $\text{Cl}^{35}$  в одновозрастных минералах.

Поскольку реакция  $(\alpha, n)$  маловероятна из-за относительно высокого энергетического барьера Герлинг (1956) для объяснения повышенного содержания  $A^{38}$  в радиоактивных минера-

Таблица 84

## Изотопный состав аргона, выделенного из урановых минералов

Образец	Возраст, млн лет	Содержание U, %	Содержание Th, %	$A^{40}/A^{36}$	$A^{38}/A^{36}$	Избыток $A^{36}$ , см <sup>3</sup> /г	Автор
Атмосферный аргон . . . . .	—	—	—	295.5	5.35	—	Nier, 1950a.
Урановая смолка, Атабаска, Канада . . . . .	1686	11.88	—	280.0—291.6	4.97—5.18	—	} Fleming, Thode, 1953.
Урановая смолка, Большое Медвежье озеро, Канада . . . . .	1370	30.92	—	270.2	5.15	—	
Урановая смолка, рудник Игл, Канада . . . . .	1627	38.6	—	226.4—268.2	1.69—2.598	—	
Урановая смолка, Катанга, Конго . . . . .	642	55.32	—	294.0—376.8	3.87—4.14	—	} Wetherill, 1954.
Урановая смолка, Конго . . . . .	650	44.0	0	429.2	1.61	$2 \cdot 10^{-8}$	
Эвксенит, Мадагаскар . . . . .	60	6.0	3.5	311.5	4.72	$2.5 \cdot 10^{-11}$	
Монацит, Цейлон . . . . .	355	0.3	7.8	375.9	4.71	$6 \cdot 10^{-10}$	

лах высказал предположение, что  $A^{38}$  образуется в результате распада долгоживущего изомера  $K^{38}$ .

Эти выводы, однако, в ряде последних работ поставлены под сомнение (Wasserburg, Bierl, 1958; Signer, Nier, 1959).

В дальнейшем Шуколюков (1959), изучая содержание  $A^{38}$  в урансодержащих минералах, показал, что имеет место зависимость между содержанием  $A^{38}$  и содержанием урана при одном и том же возрасте минерала. При этом наблюдается симбатность в содержании  $A^{38}$  и  $He^{129}$ , образующегося при нейтронно-индуцированном ( $He_n$ ) и спонтанном ( $He_s$ ) делении урана в тех же образцах

$$A^{38} = a He_n + b (a > 0, b > 0). ]$$

Характер изменения величин отношений  $A^{38}/He_s$  и  $A^{38}/He_n$  во времени привели автора к выводу, что  $A^{38}$  образуется при сильно асимметричном делении урана через промежуточное радиоактивное вещество с массой, близкой к 40, и периодом полураспада, равным  $(690 \pm 200) \cdot 10^6$  лет.

Отношение изотопов  $A^{36}/A^{38}$  в метеоритах колеблется в значительных пределах в зависимости от типа метеорита.

Для каменных метеоритов содержание общего аргона значительно и колеблется от  $4.3 \cdot 10^{-9}$  до  $10.2 \cdot 10^{-8}$  г/г (Герлинг и Рик, 1956). Изотопный состав аргона, выделенного из каменных метеоритов, отличен от изотопного состава аргона атмосферы, что, вероятно, связано с воздействием космических лучей (Герлинг, 1954). Образование  $A^{38}$  и  $A^{36}$  определяется длительностью и интенсивностью излучения, а также химическим составом метеорита и положением изучаемой пробы в метеорите. Если образование этих изотопов действительно имеет место, то значение возраста метеоритов, рассчитанное по аргонному методу, должно быть меньше истинного значения. Наряду с радиогенным  $A^{40}$  в метеоритах присутствует, вероятно, космический  $A^{40}$  (Reynolds, Lipson, 1957).

Согласно данным Герлинга для метеорита Старое Песьяное, содержание в нем аргона ( $Ne$  и  $He$ ) более чем на два порядка превосходит содержание аргона ( $Ne$ ) для других метеоритов. Изотопный состав аргона ( $Ne$ ) в этом метеорите также совершенно иной и близок к изотопному составу атмосферы. Исключение составляет отношение  $A^{40}/(A^{36} + A^{38})$ , что указывает на первичное происхождение изотопов  $A^{38}$  и  $A^{36}$ , которые, возможно, были захвачены веществом метеорита из окружающей его атмосферы (Герлинг, Левский, 1956).

Изотопный состав аргона, близкий к атмосферному, был получен также для метеоритов Brenham, Township (Калзас)

и Manze Northern (Родезия) Томсоном и Майном (Thomson, Maune, 1955).

Аномальный изотопный состав аргона метеорита Nuovo Laredo получен Рейнольдсом (Reynolds, Lipson, 1957).

Содержание аргона в железных метеоритах меньше, чем в каменных, что обусловлено малым содержанием в них калия.

Для железных метеоритов наблюдается прямая пропорциональность между количествами  $\text{He}^3$  и содержанием  $\text{A}^{38}$  и  $\text{A}^{36}$ , что указывает на общий путь их образования. Для каменных метеоритов такой зависимости не наблюдается.

Гентнер и Церингер (Gentner, Zähringer, 1957) определили содержание  $\text{He}^3$ ,  $\text{A}^{36}$  и  $\text{A}^{38}$  в железных метеоритах и показали, что оно колеблется от 0.4 до  $17.3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/г для  $\text{He}^3$  и от 0.1 до  $6.9 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/г для  $\text{A}^{36}$ . Причем отношение  $\text{A}^{36}/\text{A}^{38}$  оставалось постоянным в пределах 1.7.

Образование таких ядер, как He, A, по мнению авторов, можно объяснить процессами испарения легких частиц, вызванных космическим излучением большой энергии. После испарения легких частиц из ядра  $\text{Fe}^{56}$  должны образовываться ядра с меньшим атомным номером, в том числе и изотопы аргона.

Теоретически рассчитанная величина отношения  $\text{A}^{36}/\text{A}^{38} = 1.5$  согласуется с экспериментально полученным отношением. При вычислении предполагалось, что интенсивность космического излучения и распределение его энергии оставались постоянными за время существования метеорита.

## § 2. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ВОЗРАСТА

Соотношение, связывающее количество накопившегося  $\text{A}^{40}$  в минерале со временем, прошедшим с момента его кристаллизации, выводится на основе следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dK^{40}}{dt} = -\lambda K^{40} \quad \frac{dA^{40}}{dt} = \lambda_K K^{40}, \quad (34)$$

где  $\lambda = \lambda_K + \lambda_\beta$  — сумма констант  $K$ -захвата и  $\beta$ -распада;  $K^{40}$  — число нераспавшихся атомов  $K^{40}$ ;  $A^{40}$  — число образовавшихся атомов  $A^{40}$ .

Интегрируя, получаем при начальных условиях  $t=0$ ;  $K^{40} = K_0^{40}$ ;  $A_0^{40} = 0$

$$A^{40} = \frac{\lambda_K}{\lambda} K^{40} (e^{\lambda t} - 1).$$

Разрешая относительно  $t$ , имеем

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{\lambda}{\lambda_K} \frac{A^{40}}{K^{40}} + 1 \right). \quad (35)$$

Подставляя величины констант

$$\lambda_K = (0.557) \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1},$$

$$\lambda_{\beta^-} = (4.72) \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$$

и переходя к десятичным логарифмам, получаем формулу, удобную для вычисления абсолютного возраста по отношению  $A^{40}/K^{40}$ ,

$$t = 4363 \lg \left( 9.474 \frac{A^{40}}{K^{40}} + 1 \right) \text{ млн лет} \quad (36)$$

или — вынося за скобки 9.474 — другой вид формулы, часто применяемый для расчетов,

$$t = 4363 \left[ \lg \left( \frac{A^{40}}{K^{40}} + 0.1056 \right) + 0.9765 \right] \text{ млн лет.} \quad (37)$$

Так как различие в атомных весах  $A^{40}$  и  $K^{40}$  очень мало, то за величины  $A^{40}$  и  $K^{40}$  можно брать их весовые количества. Принято указывать количества  $A^{40}$  и  $K^{40}$  в грамах, отнесенных к 1 г образца.

Так как в ходе эксперимента количество  $A^{40}$  измеряется обычно в единицах  $PV$  или нмм<sup>3</sup>, а  $K$  — в процентах, можно применить следующие пересчетные формулы:

$$\left. \begin{aligned} 1 \text{ ед. } PV &= 760 \text{ нмм}^3 \text{ при } t = 0^\circ \text{ C,} \\ 1 \text{ нмм}^3 &= 1.7845 \cdot 10^{-6} \text{ г,} \\ K^{40} \text{ (г/г образца)} &= 1.22 \cdot 10^{-6} K (\%_0). \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Величина относительной ошибки определяется следующим образом:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{t} \left( 1 \frac{\partial t}{\partial \lambda_K} \left| \Delta \lambda_K \right| + \left| \frac{\partial t}{\partial \lambda_{\beta^-}} \right| \Delta \lambda_{\beta^-} + \left| \frac{\partial t}{\partial A^{40}} \right| / K^{40} \left| \Delta \frac{A^{40}}{K^{40}} \right| \right) \quad (39)$$

Дифференцируя уравнение (35), имеем:

$$\frac{\partial t}{\partial \lambda_K} = - \frac{1}{\lambda^2} \ln \left( \frac{\lambda}{\lambda_K} \frac{A^{40}}{K^{40}} + 1 \right) - \frac{A^{40}/K^{40} \cdot \lambda_{\beta^-} / \lambda_K^2}{\lambda (\lambda / \lambda_K \cdot A^{40}/K^{40} + 1)}.$$

Отсюда, поскольку

$$\frac{\lambda}{\lambda_K} \cdot \frac{A^{40}}{K^{40}} + 1 = e^{\lambda t} \quad \text{и} \quad \frac{A^{40}}{K^{40}} = \frac{e^{\lambda t} - 1}{\lambda / \lambda_K} = \lambda_K / \lambda (e^{\lambda t} - 1),$$

получаем

$$\frac{\partial t}{\partial \lambda_K} = -\frac{t}{\lambda} - \frac{\lambda_{\beta-}/\lambda_K (e^{\lambda t} - 1)}{\lambda^2 e^{\lambda t}} = -\frac{1}{\lambda} \left( t + \frac{\lambda_{\beta-} (1 - e^{-\lambda t})}{\lambda_K \lambda} \right),$$

аналогично

$$\frac{\partial t}{\partial \lambda_{\beta-}} = -\frac{t}{\lambda} + \frac{1/\lambda_K \cdot A^{40}/K^{40}}{\lambda (\lambda/\lambda_K \cdot A^{40}/K^{40} + 1)} = -\frac{1}{\lambda} \left( t - \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda} \right)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial t}{\partial A^{40}/K^{40}} &= \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\lambda/\lambda_K}{\lambda/\lambda_K A^{40}/K^{40} + 1} = \frac{\lambda/\lambda_K}{\lambda e^{\lambda t}} \cdot \frac{\lambda_K/\lambda (e^{\lambda t} - 1)}{A^{40}/K^{40}} = \\ &= \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda} \cdot \frac{1}{A^{40}/K^{40}}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta t}{t} &= \frac{1}{\lambda} \left( 1 + \frac{\lambda_{\beta-}}{\lambda_K} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t} \right) \Delta \lambda_K + \frac{1}{\lambda} \left( 1 - \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t} \right) \Delta \lambda_{\beta-} + \\ &+ \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t} \cdot \frac{\Delta A^{40}/K^{40}}{A^{40}/K^{40}} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t} \cdot \frac{\lambda_{\beta-}}{\lambda} \times \\ &\times \left( \frac{\Delta \lambda_K}{\lambda_K} - \frac{\Delta \lambda_{\beta-}}{\lambda_{\beta-}} \right) + \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t} \cdot \frac{\Delta A^{40}/K^{40}}{A^{40}/K^{40}}. \end{aligned} \quad (40)$$

Первые два члена этого уравнения представляют систематическую погрешность, связанную с неопределенностью величин констант  $\Delta \lambda_K$  и  $\Delta \lambda_{\beta-}$ , и по мере уточнения констант она будет убывать.

Последний член обусловлен погрешностью определения отношения  $A^{40}/K^{40}$ .

Его величина уменьшается для древних образцов. Так, например, при ошибке определения  $A^{40}/K^{40} \frac{\Delta A^{40}/K^{40}}{A^{40}/K^{40}} \sim 10\%$ , для образца с возрастом 200 млн лет ошибка в определении возраста составляет 9.6%, для 500 млн лет — 8.7%, для 1200 млн лет — 7.5% и для 2000 млн лет — 6.1%.

Что касается систематической ошибки, связанной с неопределенностью величин констант, то она существенна только при сравнении данных, полученных аргоновым и другими методами определения возраста.

Из формулы (40) видно, что для древних образцов величина систематической ошибки  $\Delta \lambda/\lambda$ , тогда как для молодых  $\sim \Delta \lambda_K/\lambda_K$ . При принятых выше константах  $\Delta \lambda_K/\lambda_K \sim 4.7\%$ ,  $\Delta \lambda_{\beta-}/\lambda_{\beta-} \sim 10.6\%$  и  $\Delta \lambda/\lambda \sim 10\%$ . Таким образом, для древних

образцов величина систематической ошибки приблизительно 10<sup>0</sup>%, тогда как для молодых она составляет около 4.7<sup>0</sup>%.

Зависимость ошибки исключительно от величины  $\lambda_K$  для молодых образований была использована в работе Везерилла и других (Wetherill et al., 1956с) при определении константы  $\lambda_K$  по слюдам.

Следует указать, что если при дальнейшем уточнении величин  $\lambda_K$  и  $\lambda_{\beta}$  соотношение между  $\frac{\Delta\lambda_K}{\lambda_K}$  и  $\frac{\Delta\lambda_{\beta-}}{\lambda_{\beta-}}$  станет  $\frac{\Delta\lambda_K}{\lambda_K} > \frac{\Delta\lambda_{\beta-}}{\lambda_{\beta-}}$ , то изменится и характер зависимости систематической ошибки от возраста — для древних образцов она будет меньше, чем для молодых (Гельман, 1960).

### § 3. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА

Для выделения аргона из минерала (породы) необходимо разрушить кристаллическую решетку последнего.

При конструировании соответствующей установки должно быть обеспечено:

- 1) полное выделение радиогенного аргона из минерала;
- 2) отсутствие потерь радиогенного аргона в процессе его выделения;
- 3) отсутствие натекания воздуха в систему.

За время развития аргонного метода предложено много различных установок для выделения и очистки радиогенного аргона. Однако независимо от их конструктивных особенностей всегда применяется вакуумная система, выполненная из стекла, кварца, а в последние годы — часто целиком из металла.

При плавке полное выделение аргона обеспечивается или полным расплавлением минерала — плавка без флюса, или растворением его в расплаве флюса — плавка с флюсом.

Применение флюса позволяет выделять аргон из минерала при значительно более низких температурах, чем те, которые требуются для полного расплавления минерала при плавке без флюса.

Впервые в качестве флюса в аргонном методе был использован  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Farrar, Gady, 1949). Маузаф (Mousuf, 1952) выделял аргон из минерала в расплаве металлического Na при 600°. Через год Рассел и другие (Russell et al., 1953) повысили эту температуру до 800°. Однако уже в 1954 г. Вассербург и Хайден (Wasserburg, Hayden, 1954), используя в качестве флюса NaOH, примененный еще в 1953 г. Везериллом (Wetherill, 1953) для выделения аргона в течение 24-часового прогрева

при 600°, показали, что в работе Рассела и других (Russell et al., 1953) аргон был выделен неполностью.

В том же году появилась работа Шиллибера и других (Shillibeer et al., 1954), в которой они подтвердили неполноту выделения аргона при использовании в качестве плавня металлического натрия.

Во всех последующих работах (Wetherill, 1956; Lipson, 1958) в качестве флюса успешно используется NaOH.

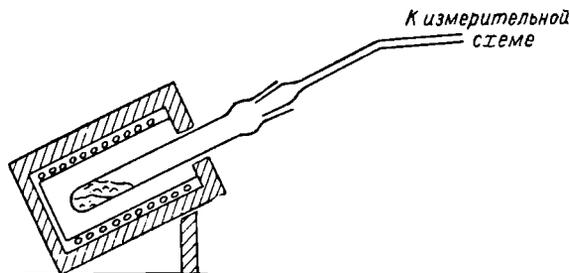
Некоторые трудности появляются при применении NaOH для определения аргоновым методом возраста метеоритов из-за выделения в ходе плавки большого количества воды.

Применение  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , как указывается в работе Томсона и Майна (Thomson, Mayne, 1955), вызывает выделение большого количества  $\text{CO}_2$ . Авторы упомянутой работы использовали в качестве флюса  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , который они предварительно тренировали при комнатной температуре в течение 24 час., а затем при 580° в течение 3 час. Плавка производилась в реакторе из нержавеющей стали при 730° в течение 3 час. Параллельно делались контрольные плавки образца без флюса при температуре 1200°. Плавка проводилась в кварцевой трубке, которая предварительно откачивалась при 400° в течение двух недель. После загрузки образца велась двухчасовая тренировка при 200°. Плавка производилась с помощью внешней печи сопротивления и длилась 4 часа. Схождение основных и контрольных измерений оказалось хорошим.

В работе Гейса и Гесса (Geiss, Hess, 1958) в качестве флюса был использован ангидрид  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , который предварительно нагревался при 1200° в течение 0.5 часа, а после загрузки образца — в течение 15—30 час. при 100°, до тех пор пока давление не падало до  $10^{-7}$  мм рт. ст. Плавка производилась токами высокой частоты в продолжение 6 час. при 1200°. Полнота выделения подтверждается последующим изучением сплава, представляющего собой гомогенный раствор. Наряду с этим проводилось выделение аргона без флюса — прокаливанием образца при 1200° в течение 8 час. Оказалось, что при этом наблюдается неполное выделение аргона.

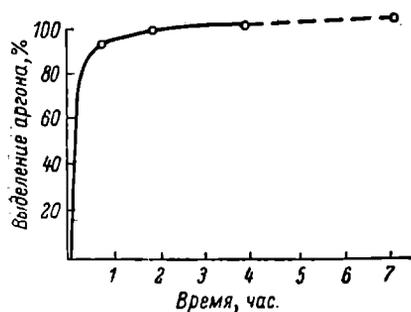
Удобным плавнем является металлический кальций (Кольцова, 1957). Экзотермический эффект реакции кальция с минералами обеспечивает полное и быстрое разрушение кристаллической решетки. Высокая температура кипения Ca (1440°) позволяет вести нагрев до 1000°. Длительность опыта не превышает 2—3 час., а нагрев ведется в кварцевой трубке (фиг. 53). Навеска минерала (до 5 г) вместе с двойным количеством по весу стружки чистого кальция помещается в кварцевую трубку, которая с помощью шлифа присоединяется к измерительной

схеме. После получения в системе необходимого вакуума ( $10^{-6}$ — $10^{-7}$  мм рт. ст.) включается печь и температура доводится до  $700$ — $800^{\circ}$ . Быстрый нагрев необходим для того, чтобы предотвратить возгонку кальция, поскольку его темпера-



Фиг. 53. Нагревание минерала в кварцевой трубке с металлическим кальцием.

тура плавления относительно низкая ( $850^{\circ}$ ). После начала реакции температура повышается до  $1000^{\circ}$  и удерживается около часа. Выделение аргона к этому времени заканчивается полностью. Достоинство металлического Са как плавня заключается еще и в том, что остат-



Фиг. 54. Зависимость количества выделенного аргона от времени прогрева.

ки Са в трубке поглощают значительные количества  $H_2$  и других газов.

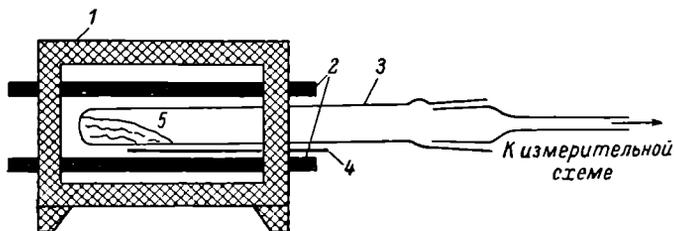
Значительно чаще используются методы высокотемпературного прогрева минерала в вакууме, которые позволяют относительно быстро полностью разрушить кристаллическую решетку и обеспечивают выделение всего аргона. Так как большинство калийсодержащих пород и минералов имеет высокую температуру плавления ( $1100$ — $1300^{\circ}$ ), то наиболее суще-

ственным является вопрос о сохранении высокого вакуума в условиях длительного высокотемпературного прогрева.

Многочисленными опытами установлено, что диффузия аргона из воздуха через раскаленный кварц незначительна. «Слепые» опыты дают около  $20$ — $100$   $PV$  аргона (или  $2$ — $12 \cdot 10^{-5}$   $см^3$  аргона) в зависимости от качества используе-

мого кварца. Для уменьшения относительной доли воздушного аргона в пробе газа, особенно для молодых образований, берется большая навеска (~100 г и более). В этом случае количество воздушного аргона составляет от 4 до 15% и может быть измерено масс-спектрометрическим путем с достаточной степенью точности.

Характер выделения аргона из минерала (породы) в зависимости от температуры достаточно изучен. В качестве примера на фиг. 54 показана зависимость выделения аргона из навески гранита 100 г от времени прогрева при  $t=1250 \pm 20^\circ$ .



Фиг. 55. Метод прямого сплавления.

1 — корпус печи; 2 — корундизованные нагреватели; 3 — кварцевая трубка; 4 — термопара; 5 — порода.

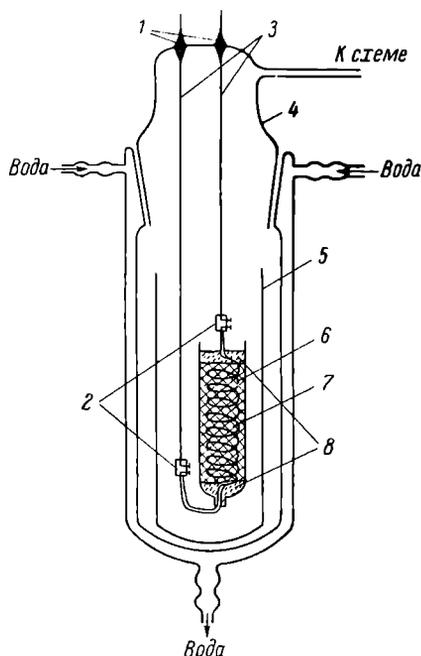
Из графика видно, что основная масса аргона (99% и более) выделяется в первые два часа прогрева и последующие «впуски» газа, как правило, дают менее 1% аргона, который обычно является воздушным аргоном. Действительно, проба газа, взятая после 7-часового прогрева при  $t=1280^\circ$ , показала почти 100%-е содержание воздушного аргона. Таким образом, 4—5 час. прогрева при температуре  $1300^\circ$  вполне достаточно для полного выделения аргона из образца.

Повторные определения аргона из различных навесок показали совпадающие результаты в пределах 1—3%.

Для получения высокой температуры используются обычно печи с корундизованными нагревателями (фиг. 55) общей мощностью 3—4 квт. Контроль температуры и ее регулирование осуществляется при помощи термопарного терморегулятора и вариатора напряжения. Длительность разогрева до  $t=1300^\circ$  около 1 часа.

Часто применяется реактор с внутренним обогревом, который может быть изготовлен из стали, кварца или молибденового стекла (фиг. 56). В кварцевую пробирку, в которой ведется плавка, помещается спираль из молибденовой или вольфрамовой проволоки диаметром 0.3—0.5 мм и длиной 70 см.

Затем пробирка заполняется навеской минерала или породы и подвешивается в реактор на токовводах с помощью медных зажимов. Вводы спирали в пробирку делаются двойными, а вся спираль полностью загружается породой, чтобы предотвратить быстрое перегорание. Напряжение от сети (220 в) с помощью вариатора напря-



Фиг. 56. Реактор внутреннего прогрева.

1 — снап (стекло—молибден); 2 — зажимы; 3 — вводы; 4 — шлиф; 5 — кварцевый экран; 6 — спираль из молибдена; 7 — порода; 8 — толченное стекло.

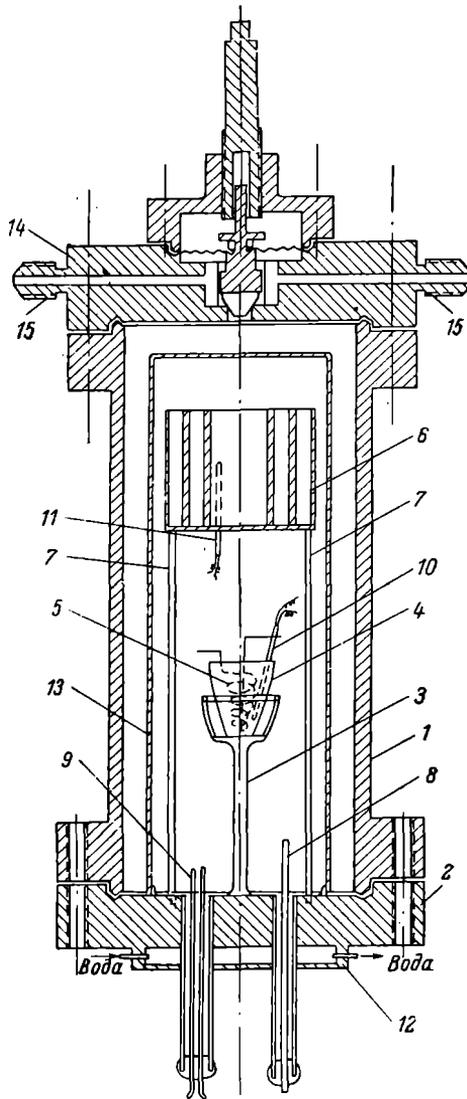
вом, с результатами плавки в кварцевой трубке при внешнем нагреве на разных минералах и породах дало совпадающие результаты.

Более эффективным как с точки зрения получения высоких температур, так и ускорения процесса плавки является нагрев минерала токами высокой частоты, впервые использованный для выделения аргона Герлингом.

В последующие годы методика высокочастотного нагрева была развита в работах Амирханова и других (1954, 1955).

Напряжение подается через молибденовые или вольфрамовые вводы.

Вакуумное уплотнение осуществляется с помощью шлифа. Во избежание перегрева внутри реактора помещают кварцевый экран, а сам реактор охлаждается проточной водой. По достижении необходимого вакуума ( $10^{-6}$ — $10^{-7}$  мм) реактор отключается от системы насосов и включается прогрев. Длительность плавки при температурах  $1400$ — $1500^\circ$  колеблется от 30 мин. до 1.5 час. Следует отметить, что метод позволяет точно фиксировать момент плавления минерала. По мере увеличения температуры спирали ее сопротивление увеличивается и ток падает. В момент плавки условия теплоотдачи резко меняются и амперметр показывает резкое увеличение тока. Сопоставление данных, полученных внутренним прогре-



Фиг. 57. Схема выделения и очистки аргона при помощи металлического реактора.

1 — корпус реактора; 2 — нижняя крышка с двумя вакуумными электропроводами; 3 — стальная подставка для тигля; 4 — тигль с образцом; 5 — молибденовая спираль; 6 — кальциевая печь для очистки аргона; 7 — стойки для кальциевой печи; 8 — вакуумные электропроводы; 9 — ввод для термопары; 10 — термопара; 11 — термопара для кальциевой печи; 12 — водяное охлаждение электропроводов; 13 — кварцевый экран; 14 — верхняя крышка реактора; 15 — штуцеры для откачки реактора.

Наиболее удачной с точки зрения вакуумной техники представляется схема, где реактор — кварцевая труба — вакуумно сочленен с металлической частью системы с помощью перехода сталь—ковар—кварц (Амирханов и др., 1957а; Сардаров, 1957) (фиг. 57).

Плавка минерала сопровождается выделением большого количества газов, причем в случае применения флюсов, как указывалось выше, количество газов увеличивается в связи с реакциями, протекающими между минералом и флюсом.

### Очистка радиогенного аргона

При плавлении минерала или породы выделяется большое количество посторонних газов и паров. Парциальное давление аргона в этой смеси ничтожно. В тех случаях, когда измерение аргона производится объемным методом, очистка его должна быть доведена до спектральной чистоты. При методе изотопного разбавления достаточно предварительной очистки для уменьшения объема выделившихся при плавке газов до количества, при котором оказывается возможным масс-спектрометрическое измерение аргона. В основе обычных способов очистки лежит химическая инертность благородных газов и их различие в поглощении активированным углем при низких температурах. С целью очистки газы пропускаются через серию различных поглотителей, устраняющих из смеси все газы, кроме инертных. Для удаления выделяющейся при плавлении минерала адсорбированной воды используются ловушки с различными осушителями. В табл. 85 приводятся данные по относительной эффективности некоторых осушителей, наиболее часто применяемых в вакуумных приборах.

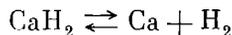
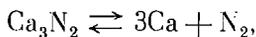
Наибольшей эффективностью по отношению к газам обладает ловушка с жидким воздухом, которая является неотъемлемой частью всех вакуумных приборов. Пятиокись фосфора, которая перед употреблением расплавляется для уменьшения начального давления и предотвращения ее улетучивания, поглощает из смеси газов также  $H_2S$ . Эффективность осушителей  $KOH$  и  $Mg(ClO_4)_2$  примерно одинакова, но перхлорат магния не расплывается при насыщении влагой и не загрязняет приборы в отличие от  $KOH$ .

Для удаления всех горючих газов ( $CO$ ,  $H_2$  и углеводороды) смесь газов пропускается над раскаленной окисью меди ( $500-550^\circ$ ) с последующим вымораживанием продуктов горения ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) в ловушках с жидким воздухом. Оставшиеся дуатомные газы ( $N_2$ ,  $O_2$  и др.) поглощаются различными газопоглотителями ( $Ca$ ,  $Ba$ ,  $Ti$ ). Из них наиболее часто применяется

Т а б л и ц а 85  
Относительная эффективность некоторых осушителей (Стронг, 1948)

Осушитель	Количество воды на литр высушенного при 25° газа, мг
Ловушка с жидким воздухом . . . . .	1.6 · 10 <sup>-23</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	< 2 · 10 <sup>-5</sup>
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	< 5 · 10 <sup>-4</sup>
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O . . . . .	< 2 · 10 <sup>-3</sup>

металлический кальций. Впервые этот поглотитель использовал Содди (Soddy, 1906). Им же было показано, что кальций при температуре красного каления связывает не только O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и др., но и углеводороды, причем метан поглощается кальцием даже раньше, чем двуатомные газы. Поглощение газов металлическим кальцием происходит в интервале температур 400—650°. Наибольшей поглотительной способностью по отношению к водороду кальций обладает в интервале температур 300—400°, а к кислороду и азоту — 600—650°. При более высокой температуре (~700°) равновесие реакций

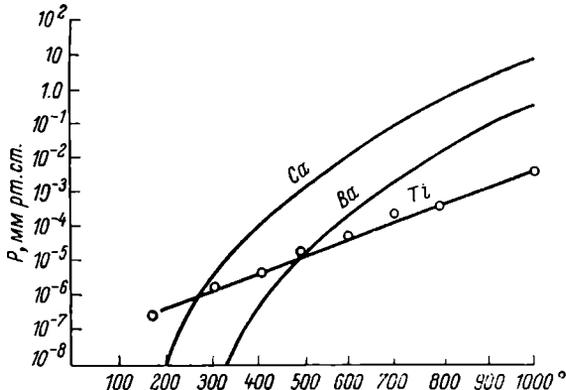


сдвигается в сторону образования газовой фазы. Для полного поглощения всех газов металлическим кальцием желательно поддерживать температуру в кальциевой печи в интервале 400—660°. При высокой температуре (700—730°) большинство поглощенных кальцием газов может быть вновь откачено диффузионным насосом. Скорость поглощения газов металлическим кальцием очень велика и подчиняется логарифмическому закону. Основная масса газов поглощается в первые минуты. Полное поглощение H<sub>2</sub>S и N<sub>2</sub> кальцием заканчивается примерно в течение 1 часа. Следует отметить, что поглотительная способность распыленного кальция («кальциевое зеркало») в 10—20 раз больше.

При использовании в качестве поглотителя металлического кальция необходимо иметь в виду, что при больших количествах углеводородов в пробе газа на кальцие образуется слой угля, который препятствует дальнейшему поглощению. Вследствие

энергичного взаимодействия Са (при высоких температурах) со стеклом и фарфором кальциевая печь изготавливается из кварца или металла.

Значительно реже в качестве поглотителя применяется барий из-за его легкой окисляемости на воздухе (Thomson. Мауне, 1955). Положительной его стороной является хорошая поглотительная способность к азоту. Титан также хорошо поглощает  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и другие газы при  $700-800^\circ$ . Водород и водяные пары поглощаются титаном при температуре  $350-$



Фиг. 58. Зависимость упругости насыщенных паров Са, Ва, Тi от температуры.

$400^\circ$ . Из поглощенных титаном газов только водород удается выделить обратно при температурах  $900-1000^\circ$ . Остальные же газы, поглощенные титаном, выделить снова очень трудно. Однако этот недостаток титана компенсируется его устойчивостью к окислению. Совместное применение металлических титана и кальция обеспечивает высокую степень очистки аргона. Аналогичным свойством обладает и цирконий, но легкая воспламеняемость циркониевого порошка в сухом виде затрудняет его применение в вакуумных приборах.

Критерием применимости поглотителя, помимо его химической активности, является давление его насыщенных паров при рабочих температурах. Из графика (фиг. 58) видно, что при температуре  $200^\circ$  давлением паров кальция можно пренебречь. Для титана эта температура несколько меньше.

Вольфрамовая нить при температурах  $2200-2500^\circ$  обладает свойством поглощать  $O_2$ ,  $N_2$  и окись углерода. При этом вольфрам разлагает углеводороды на  $H_2$  и углерод, и последний поглощается вольфрамом с образованием твердых карбидов.

Аналогичными свойствами обладает раскаленная молибденовая проволока.

Сравнительно недавно для очистки инертных газов было предложено использовать металлический уран. Такой способ основан на свойстве урана образовывать при высокой температуре твердые соединения почти со всеми газами ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  и др.). Температурный интервал поглощения этих газов  $500-1000^\circ$ . Процесс поглощения газов металлическим ураном идет значительно быстрее, если уран получен термическим разложением  $UH_3$  в вакууме (при  $t > 300-400^\circ$ ).

В основе разделения инертных газов лежит различная поглощаемость газов активированным углем при низких температурах и различие в температурах сжижения и кипения газов (табл. 86). При температуре жидкого воздуха ( $-185^\circ$ ) весь гелий и неон, поглощенный углем, может быть нацело откачан насосом, тогда как аргон (Кг, Хе) прочно удерживается углем. Так как содержание Кг и Хе в минералах ничтожно, то отделение их от аргона не обязательно.

В тех случаях, когда количество Кг и Хе сравнимо с содержанием аргона, приходится прибегать к многократной адсорбции и десорбции аргона на активированном угле. Установлено, что при температуре  $-100^\circ$  на активированном угле аргон может быть количественно отделен от Кг и Хе (Герлинг, Барановская, 1950).

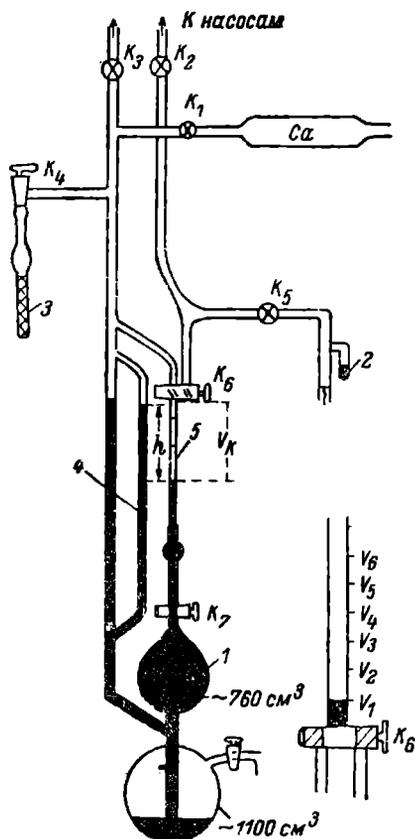
Т а б л и ц а 86  
Поглотительная способность активированного коксового угля при температуре жидкого воздуха (по данным Хлопина, 1932)

Газ	Количество поглощенного газа, см <sup>3</sup> на 1 см <sup>3</sup> угля
А . . . . .	175
He . . . . .	15
O <sub>2</sub> . . . . .	230
H <sub>2</sub> . . . . .	135
N <sub>2</sub> . . . . .	155
CO . . . . .	190

#### § 4. ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА АРГОНА В МАНОМЕТРАХ МАК-ЛЕОДА

После очистки от посторонних примесей и отделения аргона от гелия аргон десорбируется с угля и переводится в манометр Мак-Леода (фиг. 59), который одновременно служит в качестве насоса, где и измеряется его количество.

Уровень ртути поднимается, как показано на рисунке, и газ сжимается в капилляре 5 до объема  $V_K$ . По капилляру сравнения 4 отсчитывается давление ( $h$ ) в мм.



Фиг. 59. Схема измерений манометром Мак-Леода.

1 — верхний баллон манометра; 2, 3 — активированный уголь; 4 — капилляр сравнения; 5 — измерительная бюретка.

ртуть. Затем ртуть переводится в бюкс и взвешивается на аналитических весах.

Тогда

$$V_1 = \frac{P}{D},$$

где  $P$  — вес ртути, приведенный к нормальным условиям ( $0^\circ \text{C}$  и  $760 \text{ мм рт. ст.}$ ), а  $D$  — удельный вес ртути при температуре градуировки.

Таких определений делается несколько и берется среднее значение  $V_1$ . После градуировки бюретка припаивается, и манометр Мак-Леода готов к употреблению. Такой манометр

Исходное количество аргона в единицах  $PV$  будет равно

$$PV_1 = h_1 V_K,$$

где  $h$  — длина капилляра (в мм);  $V_K$  — объем капилляра (в  $\text{мм}^3$ ).

Обычно таких отсчетов делают несколько и берут среднее значение  $PV$ .

Объем капилляра можно определить из следующей зависимости:

$$V_K = h_K \cdot \frac{\pi}{4} d^2,$$

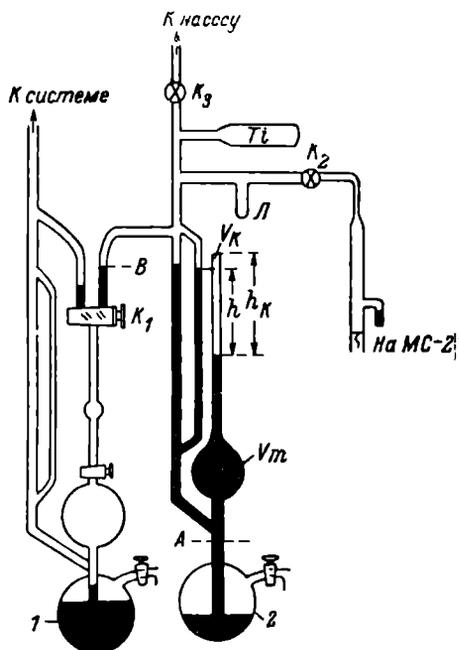
где  $h_K$  — высота капилляра (в мм);  $d$  — диаметр цилиндрического капилляра (в мм).

Диаметр капилляра сравнения и капилляра в измерительной бюретке должен быть одинаковым. Перед напайкой оба капилляра градуируются. Обычно на измерительной бюретке наносятся деления в единицах объема:  $V_1 = 0.05 \text{ мм}^3$ ,  $V_2 = 0.100 \text{ мм}^3$  и т. д. Калибровка капилляра сводится к определению объемов  $V_1$ ,  $V_2$  и т. д. Для этого перед напайкой в измерительную бюретку до метки  $V_1$  наливается чистая

очень удобен в работе, но не обеспечивает необходимой точности, так как ошибка измерений даже при тщательной калибровке может достигать  $\pm 50 PV$  и более в зависимости от диаметра капилляра.

Поэтому такие манометры используются главным образом для измерения больших количеств аргона. Минимальное количество газа, которое может быть измерено с точностью  $\pm 2\%$ , равно  $2500 PV$ .

Значительно чаще применяется малый манометр Мак-Леода. В этом случае нужно знать объем всей системы. Способ измерения заключается в следующем (фиг. 60). Газ, адсорбированный на угле, перекачивается в манометр Мак-Леода 1, который применяется как насос, и через кран  $K_1$  переводится в измерительный объем. Здесь аргон дополнительно очищается над металлическим титаном (или кальцием). Затем уровень ртути опускается до метки  $A$ , и газ распределяется между шаром Мак-Леода, ловушкой с титаном и соединительными



Фиг. 60. Схема измерения малым манометром Мак-Леода.

1 — большой Мак-Леод; 2 — нижний баллон малого Мак-Леода. A — уровень ртути в момент измерения; L — ловушка с жидким воздухом; MS-2 — масс-спектрометр.

ми трубками. Чтобы распределение было равномерным, газ выдерживается 20—30 мин. при постоянной температуре. Ловушка  $L$  опускается в жидкий воздух для вымораживания паров ртути и воды. Температура титана снижается до  $200^\circ$  и поддерживается строго постоянной. Затем ртуть поднимается, определенный объем газа сжимается в капилляре, как показано на рисунке, и доводится до определенного уровня.

Предположим, что высота столбика ртути в капилляре равна  $h_k$  мм. Давление в системе после сжатия  $H$  равно разности уровней ртути в основном капилляре и капилляре сравнения.

Тогда

$$PV_i^0 = HV_k.$$

Это условие справедливо в том случае, когда давление в измеряемой системе  $P \ll H$ , а  $V_k \ll V_m$ . Для цилиндрического капилляра

$$V_k = h_k \frac{\pi}{4} d^3.$$

Следовательно,

$$PV_1 = Hh_k C,$$

где  $C$  — постоянная капилляра.

Как и в предыдущем случае, берется среднее из нескольких измерений. Градуировка сводится к определению постоянной капилляра и объема шара ( $V_m$ ) Мак-Леода. Такая градуировка производится до сборки манометра. Для этой цели берутся капиллярные трубки диаметром 0.7—0.8 мм и проверяются на цилиндричность столбиком ртути. Этот столбик ртути передвигается по всей длине капилляра, измеряется его длина. Из капилляров таким способом выбираются два отрезка длиной по 40 см каждый, обладающие наилучшей цилиндричностью. На них наносятся деления через каждые 1 мм от 0 до 350 мм для капилляра сравнения и от 0 до 300 мм для основного капилляра, затем измеряется постоянная  $C$  основного капилляра.

Для этого в капилляр вводится несколько раз чистая ртуть и измеряется длина столбика ртути с помощью оптических измерительных приборов. Затем ртуть из капилляра переводится в бюкс и точно взвешивается.

Тогда объем одного линейного миллиметра капилляра ( $V_1$ ), что является постоянной капилляра  $C$ , будет равен:

$$V_1 = C = \frac{P}{13.6 \cdot l},$$

где  $P$  — вес ртути, приведенной к нормальным условиям ( $0^\circ \text{C}$ , 760 мм рт. ст.);  $l$  — длина столбика ртути в капилляре (в мм).

После этого капилляр тщательно промывается азотной кислотой, хромовой смесью и дистиллированной водой и высушивается абсолютным спиртом.

Аналогичным путем определяется объем шара  $V_m$  Мак-Леода. Объем шара Мак-Леода подбирается так, чтобы соотношение объема шара ( $V_m$ ) и капилляра ( $V_k$ ) составляло около 100 000, тогда соответственно при переводе газа в капилляр давление во столько же раз увеличится. Нижний предел измерения давления для капилляра с постоянной капилляра  $C = 0.51 \text{ мм}^3$  при объеме шара Мак-Леода  $V_m = 250 \text{ см}^3$  будет равен  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.

Точность определения аргона этим методом оценивается в  $\pm 1\%$ , а минимальное количество газа, которое может быть определено с этой точностью,  $\sim 200-300 PV$ .

Однако для того чтобы обеспечить такую точность в измерении, необходимо соблюдать большую чистоту ртути и капилляров, следить за тем, чтобы в измерительной части не было паров влаги, которые необходимо вымораживать в ловушках.

Определение объема системы сводится к следующему: чистый аргон (воздушный) в количестве около  $25\ 000 PV$  вводится в манометр и замеряется. Оставшийся в соединительных трубках и в ловушке с титаном или кальцием газ откачивается диффузионным насосом через кран  $K_3$ . Уровень ртути поднимается до метки  $B$ , кран  $K_2$  при этом закрыт, ловушка опускается в жидкий воздух, температура титана поддерживается примерно в пределах  $200^\circ$ . По достижении необходимого вакуума кран  $K_3$  закрывается, ртуть в манометре опускается до метки  $A$ . После распределения (20—30 мин.) газ, находящийся в шаре  $V_m$ , вновь сжимается ртутью в капилляр и замеряется. Объем соединительных трубок и ловушки с титаном  $V_x$  определяется следующим образом.

Пусть первоначальное количество газа, измеренное при  $t=20^\circ$ , равно  $Q=24360 PV$ , этот же газ, измеренный после распределения при той же температуре,  $Q=18320 PV$ , тогда

$$V_x = \frac{Q-q}{q} \cdot V_m = K V_m$$

или

$$V_x = \frac{24\ 360 - 18\ 320}{18\ 320} \cdot V_m = 0.33 \cdot V_m = K V_m,$$

где  $K=0.33$  является коэффициентом пересчета на объем  $V_x$ . Таким образом, истинное количество измеряемого аргона будет равно

$$A_{i^0} = PV_{\text{ср}} + PV_{\text{ср}} K = PV_{\text{ср}} (K + 1).$$

Для нашего примера  $A_{i^0} = PV_{\text{ср}} \cdot 1.33$ .

Для того чтобы перейти к абсолютным количествам аргона, используют соотношение:

$$V_{\text{ср}} = \frac{PV_{\text{ср}} \cdot (K + 1) \cdot 273^\circ}{760 \cdot (273^\circ + t^\circ)} \text{ мм}^3. \quad (41)$$

Относительная погрешность определяется формулой:

$$Q = X + B, \quad (42)$$

где  $B$  — количество нерадиогенного аргона.

Как указывалось выше, источником  $B$  является воздушный аргон, в связи с чем ему приписывается состав воздушного аргона

$$B = A_B^{36} + A_B^{40} \quad (43)$$

и

$$K_B = \frac{A_B^{36}}{A_B^{40}}. \quad (44)$$

Величину  $K_B$  следует измерять на двухлучевом масс-спектрометре компенсационным методом с целью исключения влияния возможных дискриминационных эффектов.

На масс-спектрометре измеряются также изотопный состав «смеси»  $K_2$

$$K_2 = \frac{A_B^{36}}{A_B^{40} + X}. \quad (45)$$

Из уравнений (43)—(45) нетрудно получить

$$B = \frac{K_B K_2}{K_B - K_2} X + \frac{K_2}{K_B - K_2} X = \frac{K_2 (1 + K_B)}{K_B - K_2} X. \quad (46)$$

Подставляя в уравнение (42), имеем

$$Q = X \left[ \frac{K_2 (1 + K_B)}{K_B - K_2} + 1 \right] = X \frac{K_B (1 + K_2)}{K_B - K_2}, \quad (47)$$

$$X = Q \cdot \frac{K_B - K_2}{K_B (1 + K_2)}.$$

При пренебрежении членами порядка  $K_B K_2$  и выше, что вносит систематическую ошибку  $\sim K_2 < 0.3\%$ , получается следующая применяющаяся в практике формула:

$$X = Q \frac{K_B - K_2}{K_B}.$$

Относительная ошибка определения количества радиогенного  $A^{40}$  может быть рассчитана (Гельман, 1960) по следующей формуле:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta Q}{Q} + \Delta K \frac{K_B + K_2}{K_B (K_B - K_2)}.$$

## § 5. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРГОНА

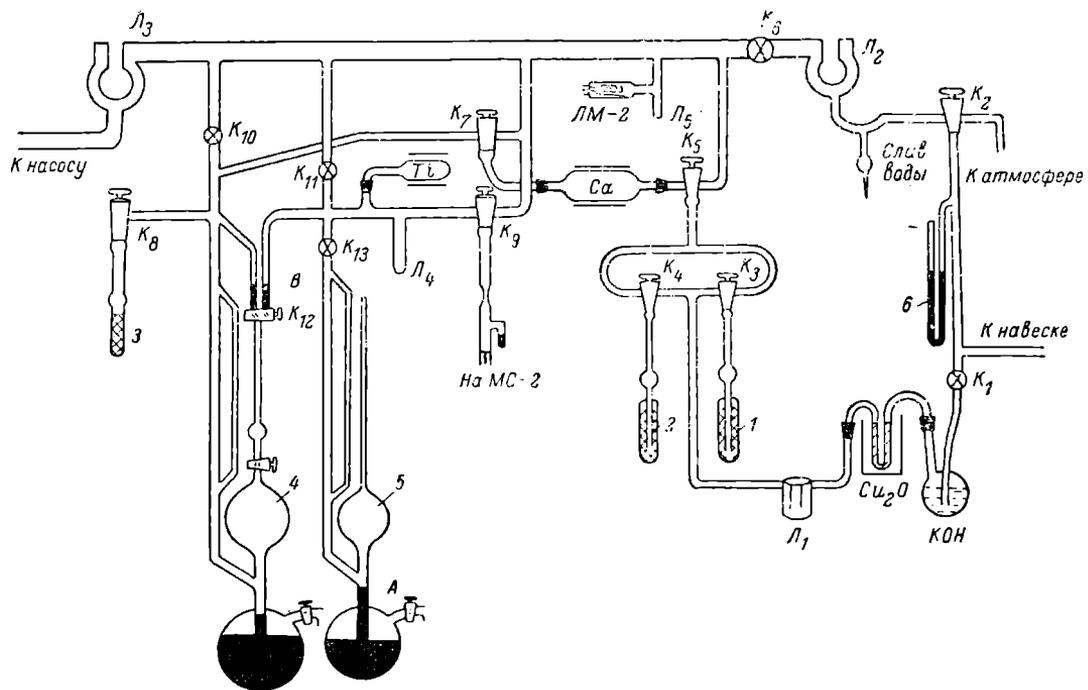
Общий вид прибора и расположение деталей показано на фиг. 61.

После монтажа прибор тщательно дегазируется форвакуумным насосом через кран  $K_2$ . Между шлангом форвакуумного насоса и краном  $K_2$  устанавливается ловушка с жидким воздухом для удаления из вакуумной системы паров влаги.

После получения форвакуума производится предварительная дегазация кальция и активированного угля. Последний перед наполнением ловушек следует прогреть в вакууме при  $350^\circ$ , чтобы удалить воду и органические примеси.

Дегазация угля производится при постепенном повышении температуры до  $350^\circ$  и при непрерывной откачке газов и влаги через краны  $K_3$ ,  $K_4$ ,  $K_5$ ,  $K_8$ . Кальций нагревается до  $250^\circ$  и откачивается через кран  $K_7$ . При этом выделяется значительное количество газов и влаги. Через 1.5—2 часа уголь и кальций охлаждаются, и откачка форвакуумным насосом прекращается. После предварительной дегазации прибора включается диффузионный насос и производится окончательная дегазация прибора. При этом «угли» нагреваются до  $380$ — $400^\circ$  и откачиваются до полного прекращения газовой выделенности. Хорошо тренированный уголь уже при  $200^\circ$  дает  $10^{-7}$  мм рт. ст. Затем вновь производится дегазация кальция. Температура в кальциевой печи поднимается до  $300^\circ$ . Откачка диффузионным насосом через кран  $K_7$  происходит до полного прекращения газовой выделенности. Затем температура над кальцием повышается до  $400^\circ$  при непрерывной откачке выделяющихся газов диффузионным насосом в течение нескольких часов.

Постепенно температура в кальциевой печи поднимается до  $680$ — $700^\circ$ , основная дегазация металлического кальция производится в течение 6—8 час. Оттренированный таким путем кальций при  $300^\circ$  имеет остаточный фон порядка 2—5 единиц  $PV$ . Измерение вакуума ведется манометрической лампой ЛМ-2, для стабильности работы которой желательно применять ловушку  $L_5$  с жидким воздухом. Газовыделение титана значительно меньше, и его дегазация производится диффузионным насосом при  $t \sim 1000^\circ$  в течение нескольких часов. После получения в системе высокого вакуума насос отключается и проводится «холостой» опыт для определения «фона» установки. Затем берется навеска образца и проводится измерение количества содержащегося в нем аргона. В первых определениях аргон содержит еще значительные количества примеси воздушного аргона, так как прибор еще способен «газить».

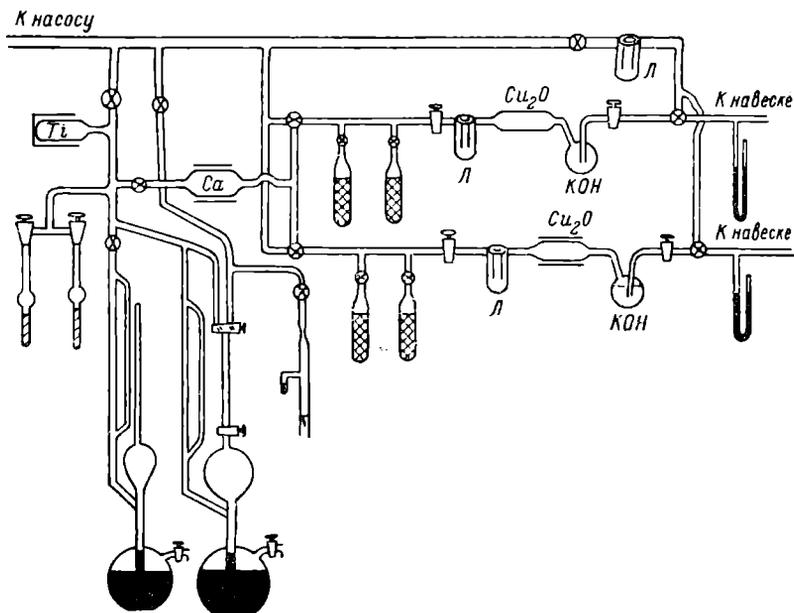


Фиг. 61. Объемный метод определения аргона.

Методика определения сводится к следующему. После получения вакуума в приборе ( $\sim 10^{-6}$ — $10^{-7}$  мм) включается на прогрев печь (реактор). Выделяющиеся газы проходят через кран  $K_1$  и ловушки с КОН и окисью меди (при  $t^\circ \sim 500$ ). Влага и  $\text{CO}_2$  вымораживаются в ловушке  $L_1$ , а газ переводится через кран  $K_3$  на уголь  $I$ , охлажденный до температуры жидкого воздуха. В тех случаях, когда нагревается порода с большим содержанием газов, кран  $K_3$  следует открывать периодически, чтобы обеспечить более полное поглощение газов окисью меди. При определении аргона в глауконитах нагревание навески производится в атмосфере  $\text{CO}_2$ , предварительно замороженной в ловушке  $L_1$ . При нагревании навески глауконита ловушка  $L_1$  нагревается до комнатной температуры, а  $\text{CO}_2$  создает давление в системе, которое предотвращает улетучивание частичек глауконита в ненагреваемые части прибора. Давление углекислоты над навеской определяется с помощью контрольного ртутного манометра 6.

Через 3—4 часа после прогрева навески при 1280—1300° кран  $K_3$  закрывается и производится второй «впуск» газа в сосуд, в котором помещен уголь 2. Затем уголь  $I$  нагревается до 200°, а газ направляется через краны  $K_3$ — $K_5$  в сосуд с предварительно нагретым кальцием (650°). Через 45—60 мин. очистка газов заканчивается, и кальций охлаждается до 200—300°. Инертные газы (А, Не) пропускаются через краны  $K_7$ — $K_8$  и поглощаются активированным углем 3, охлажденным до температуры жидкого воздуха. Через 30—35 мин. поглощение аргона углем полностью заканчивается. Не поглощенный углем гелий откачивается диффузионным насосом через кран  $K_{10}$ . Затем краны  $K_8$  и  $K_7$  закрываются, а печь с металлическим кальцием вновь нагревается до 650°. К этому времени впуск газов в сосуд с углем 2 прекращается, печь для прогрева навески выключается. Обработка газов второго «впуска» газов производится точно таким же образом. Затем уголь 3 нагревается до 200°, аргон переводится в манометр Мак-Леода 4, а затем через кран  $K_{12}$  на повторную очистку в ловушку с предварительно откаченным и нагретым до 800° титаном. Через 15—20 мин. процесс очистки заканчивается, а температура ловушки с титаном снижается до 200°. Открывается кран  $K_{13}$  к «малому» манометру Мак-Леода 5, и аргон равномерно распределяется по всему измерительному объему. Ловушка  $L_4$  опускается в жидкий воздух. Через 15—20 мин. измеряется давление аргона в системе. После измерения аргон адсорбируется на охлаждаемом жидким воздухом угле в специальной ампуле для последующего масс-спектрометрического определения степени чистоты радиогенного аргона.

В тех случаях, когда нагрев навески образца производится в реакторе внутреннего нагрева, методику очистки аргона можно упростить. При небольшой (около 10 г и менее) навеске минерала количество посторонних газов невелико и выделяющиеся из навески газы полностью сорбируются активированным углем (например, углем *Л*). Через 15–20 мин. после прекра-



Фиг. 62. Сдвоенная установка для выделения аргона.

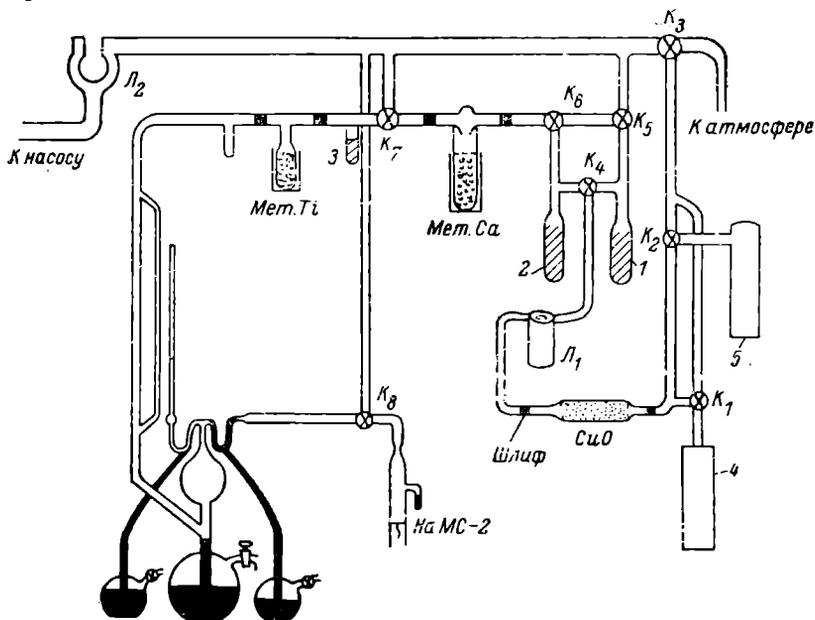
щения прогрева навески (до  $t \sim 1500^\circ$ ) гелий откачивается с угля *Л* диффузионным насосом через краны  $K_3-K_5$  в течение 3–5 мин. Затем кран  $K_5$  открывается к металлическому Ca ( $650^\circ$ ), ловушка с активированным углем *Л* нагревается до  $200^\circ$ , аргон в течение 25–30 мин. очищается от посторонних примесей над металлическим кальцием. Затем температура металлического кальция снижается до  $300^\circ$  и аргон через кран  $K_7$  переводится полностью в манометр Мак-Леода *А*, который служит насосом, и направляется через кран  $K_{12}$  в измерительную систему.

Точность определения аргона 1–3%. Для увеличения производительности установки можно ввести параллельно первой вторую линию выделения и очистки аргона (фиг. 62).

### Методика определения аргона на микроустановке

Как уже отмечалось, определение аргона в древних образцах может быть упрощено, так как при больших содержаниях аргона в минерале определение его можно производить из малых навесок (2—8 г).

Схема установки для определения малых количеств аргона приведена на фиг. 63. Плавление образца производится в двух



Фиг. 63. Схема микроприбора.

реакторах 4, 5 с помощью молибденовой спирали. Аргон измеряется в манометре Мак-Леода несколько измененной конструкции, предложенной Йордановым (Йорданов, Кочева, 1956).

Навеска минерала (2—8 г) дробится до размера 0.1—0.3 мм и помещается в кварцевую пробирку с предварительно вставленной в нее нагревательной спиралью. Пробирка подвешивается на тоководах. После получения необходимого вакуума включается нагрев спирали одного из реакторов 4. Второй реактор 5 в это время откачивается. Выделяющиеся газы очищаются от горючих примесей над окисью меди (500°), и после вымораживания влаги в ловушке  $L_1$  непрерывно поступают

на активированный уголь 1, охлажденный до температуры жидкого воздуха. Количество активированного угля ~12 г.

Через 15—20 мин. после окончания плавки кран  $K_4$  закрывается, а газ направляется на очистку металлическим кальцием. В это время производится откачка трубки с  $\text{CuO}$  и реактора 5. Последний при достижении рабочего вакуума отключается от откачки, после чего включается прогрев. Выделившиеся газы после предварительной очистки  $\text{CuO}$  сорбируются активированным углем 2. В то же время газы первой пробы, прошедшие очистку металлическим кальцием, переводятся на активированный уголь 3, из которого через 25—30 мин. откачивается гелий.

Уголь 3 нагревается до  $200^\circ$ , кран  $K_7$  закрывается, а газ очищается над металлическим титаном. После охлаждения титана до  $200^\circ$  аргон замеряется манометром. Газы с угля 2 проходят ту же систему очистки и измерения. Точность метода достигает 3%.

В ряде случаев для упрощения системы очистки аргона из нее исключается окись меди и оставляется один металлический кальций. Однако наличие в приборе только одного кальция без окиси меди ведет к образованию на стенках ловушек с жидким воздухом соединения  $\text{SiH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (белого цвета), которое в значительных количествах поглощает аргон (Кольцова, 1957). Это поглощение происходит тогда, когда в ловушках присутствует влага. Изучение этого явления показало, что выделяющийся из фторсодержащих пороц газообразный фтор вступает в соединение с кварцем и образует на стенках ловушки смешанные кристаллы типа  $\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SiH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При размораживании ловушек поглощенный аргон выделяется вновь. Если же в схему включена окись меди, то она переводит четырехвалентный кремний в шестивалентный и исключает возможность поглощения аргона.

## § 6. МЕТОД ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

Для определения количества радиогенного аргона, выделенного из минерала, широкое применение получил метод изотопного разбавления.

В отличие от объемного метода определения количества  $\text{A}^{40}$ , где требуется тщательная очистка и систематическая спектральная (Farrar, Cadu, 1949) или масс-спектрометрическая (Mousuf, 1952) проверка степени чистоты выделенного радиогенного аргона, при использовании метода изотопного разбавления оказывается достаточным проводить только час-

тичную очистку с целью повышения парциального давления аргона, необходимого для масс-спектрометрических измерений.

В основе метода изотопного разбавления, впервые использованного в 1950 г. (Inghram et al., 1950) для определения содержания  $A^{40}$  в минералах, лежит идея применения масс-спектрометра для измерений абсолютных количеств изотопов.

Как известно, масс-спектрометр позволяет мерить только изотопные отношения. В связи с этим была разработана специальная методика «разбавления» образца определенным количеством эталона с другим отношением изотопов. Тогда искомое количество изотопа легко устанавливается из зависимости, связывающей его величину с количеством введенного эталона. Эта зависимость рассчитывается из величин изотопных отношений, измеряемых на масс-спектрометре.

В зависимости от того, каково соотношение изотопов в эталоне, различают несколько вариантов метода изотопного разбавления.

### Использование в качестве эталона аргона воздушного изотопного состава или обогащенного $A^{36}$

Этот вариант метода изотопного разбавления разработан Амрхановым и другими (1954), причем в качестве эталона используется аргон нормального (воздушного) изотопного состава или аргон, обогащенный изотопом  $36$ , и измеряются отношения  $A^{36}/A^{40}$  двухлучевым масс-спектрометром компенсационным методом, что значительно повышает точность измерений изотопных отношений.

Как отмечалось ранее, наряду с радиогенным аргоном после плавки минерала обнаруживается и некоторое количество аргона нерадиогенного происхождения.

В большинстве случаев нерадиогенный аргон адсорбирован внутри вакуумной системы, поэтому изотопный состав этой нерадиогенной части аналогичен изотопному составу воздушного аргона.

Обозначая количество радиогенного аргона через  $X$ , количество  $A^{36}$  и  $A^{40}$  воздушного происхождения — через  $A_B^{36}$  и  $A_B^{40}$  соответственно, получим, что величина изотопного отношения  $K_2$ , измеренная на масс-спектрометре, определится как

$$K_2 = \frac{A_B^{36}}{A_B^{40} + X}. \quad (48)$$

Причем величина

$$K_B = \frac{A_B^{36}}{A_B^{40}}, \quad (49)$$

представляющая нормальное изотопное отношение в атмосферном аргоне, также измеряется масс-спектрометром на образце атмосферного аргона, чем исключается влияние возможных дискриминационных эффектов.

После этого производится «разбавление» образца определенным количеством эталонного аргона, изотопный состав которого также предварительно измеряется масс-спектрометром

$$K_1 = \frac{A_{\text{эТ}}^{36}}{A_{\text{эТ}}^{40}}. \quad (50)$$

Последующее измерение изотопного состава даст четвертую величину  $K_3$

$$K_3 = \frac{A_B^{36} + A_{\text{эТ}}^{36}}{A_B^{40} + A_{\text{эТ}}^{40} + X}. \quad (51)$$

Из уравнений (48)—(51) следует, что

$$X = \mathcal{E} \frac{(K_1 - K_3)(K_B - K_2)}{K_B(K_3 - K_2)(1 + K_1)}, \quad (52)$$

где  $\mathcal{E}$  — количество введенного эталона, определяемое с помощью манометра Мак-Леода.

Выражение (52) позволяет легко рассчитать искомое количество радиогенного аргона по измеренным на масс-спектрометре отношениям и определенному значению  $\mathcal{E}$ .

Окончательное выражение относительной ошибки можно представить в таком виде:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta \mathcal{E}}{\mathcal{E}} + \Delta K \left( \frac{2}{K_1 - K_3} + \frac{1}{K_3 - K_2} + \frac{1}{K_B - K_2} + \left| \frac{1}{K_3 - K_2} - \frac{1}{K_B - K_2} \right| - \frac{1}{K_B} \right),$$

где  $\frac{\Delta \mathcal{E}}{\mathcal{E}}$  — относительная ошибка измерения количества эталона, а  $K = 10^{-5}$  — допускаемая величина абсолютной ошибки масс-спектрометрического измерения  $K = A^{36}/A^{40}$ .

В случае применения в качестве эталона с нормальным изотопным составом  $K_1 = K_B$  выражение (52) принимает вид

$$X = \vartheta \frac{(K_B - K_3)(K_B - K_2)}{K_B(K_3 - K_2)(1 + K_B)}, \quad (54)$$

а относительная ошибка принимает вид

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \Delta K \left( \frac{2}{K_B - K_3} + \frac{2}{K_3 - K_2} - \frac{1}{K_B} \right). \quad (55)$$

Основным источником ошибок являются: 1) погрешность определения количества вводимого эталона  $\frac{\Delta \vartheta}{\vartheta}$  и 2) погрешности масс-спектрометрических измерений.

Применение нониуса и визирной трубки для отсчета показаний манометра Мак-Леода позволяет снизить величину  $\frac{\Delta \vartheta}{\vartheta}$  при  $\vartheta = 0.1 - 1$  нмм<sup>3</sup> до 1% (Гельман, 1960).

Основная погрешность измерения количества радиогенного аргона обусловлена условиями масс-спектрометрических измерений.

Для уменьшения погрешностей необходимо выбрать оптимальные значения для величин эффективных параметров. В качестве последних рассмотрим следующие параметры:

1.  $P$  — степень «обогащенности» эталона аргоном  $^{36}$  по сравнению с аргоном нормального изотопного состава ( $P = K_1/K_B$ );

2.  $\Gamma$  — степень «загрязненности» аргона, выделенного из минерала, воздушным аргоном ( $\Gamma = B/X$ ), где  $B$  — количество воздушного аргона.

3.  $B$  — степень «разбавления», т. е. отношение  $B = \vartheta/X$ .

Исследование уравнения (55) (Гельман, 1960) приводит к схеме, изображенной на фиг. 64.

Выбор в ходе эксперимента какой-либо пары  $K_1$  и  $B$  (точки на плоскости  $K_1B$ ) обуславливает некоторую величину погрешности, связанную с тем, в какую область попадет точка ( $K_1B$ ).

Здесь возможны следующие варианты.

Если точка попадает в область  $A$ , которая отделена от области  $B$  кривой критических значений параметра  $B$

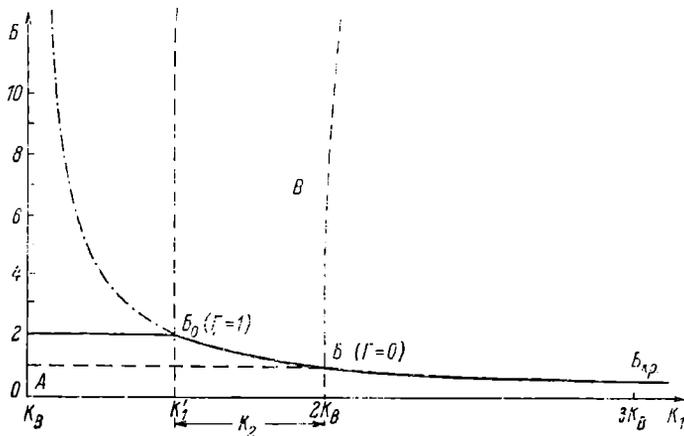
$$B_{кр} = \frac{K_B}{K_1 - K_B} (1 + K_1), \quad (56)$$

то относительная ошибка определится следующим образом:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \Delta K \left( \frac{2}{K_1 - K_3} + \frac{2}{K_3 - K_2} - \frac{1}{K_B} \right). \quad (57)$$

Если же точка попадает в область  $B$ , то

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \Delta K \left( \frac{2}{K_1 - K_3} + \frac{2}{K_B - K_2} - \frac{1}{K_B} \right). \quad (58)$$



Фиг. 64. Зависимость погрешности масс-спектрометрических измерений от некоторых параметров.

В области  $B$  минимальное значение относительной погрешности получается при выборе  $B$ , близком к  $B_{кр}$ , тогда при  $B = B_{кр}$  имеем:

$$\left( \frac{\Delta X}{X} \right)_0 = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \Delta K \left( \frac{2}{K_1 - K_B} + \frac{2}{K_B - K_2} - \frac{1}{K_B} \right). \quad (59)$$

В области  $A$  выбор минимального значения для  $\frac{\Delta X}{X}$  усложняется.

Если провести прямую  $K'_1 - 2K_B - K_2$ , то для точек, лежащих справа от этой прямой ( $\Gamma > \Gamma_{кр}$ ), где

$$\Gamma_{кр} = \frac{2K_B - K_1}{K_1 - K_B} (1 + K_B), \quad (60)$$

получается, что погрешности приобретают минимальное значение при  $B = B_{кр}$  и величина  $\left( \frac{\Delta X}{X} \right)_0$  определится по формуле (59).

Минимальная величина относительной погрешности получается при оптимальном значении величины разбавления  $B_0$ , определяемой из формулы

$$B_0 = \frac{1 + K_1}{1 + K_B} (1 + K_B + \Gamma). \quad (61)$$

При этом

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_0 = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \Delta K \left(\frac{8}{K_1 - K_2} - \frac{1}{K_B}\right). \quad (62)$$

Следует отметить, что при возможном отклонении  $B$  от оптимальных условий  $\Delta B$  ошибка  $\Delta E$  мала. Это связано с тем, что до опыта известен только порядок ожидаемого количества радиогенного аргона

$$\Delta E = \frac{2K}{K_1 - K_2} \left(\frac{\Delta B}{B_0}\right).$$

Таким образом, применение эталона, обогащенного изотопом  $A^{36}$ , уменьшает  $\Delta E$ , вызываемое «неудачными» разбавлениями даже при сильных загрязнениях радиогенного аргона воздушным аргоном.

Значительное влияние на величину погрешности оказывает степень загрязнения  $\Gamma$ . Так как  $\Gamma$  связано с  $K_2$  соотношением

$$\Gamma = \frac{K_2}{K_B - K_2} - (1 + K_B),$$

то при оптимальных разбавлениях  $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_0$  зависит от  $\Gamma$  в основном линейно.

Действительно, при  $K_1 = K_B$

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_0 = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \frac{\Delta K}{K_B} \left(7 + \frac{8\Gamma}{1 + K_B}\right) \sim \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + 0.0207 + 0.0236\Gamma. \quad (63)$$

При  $\Gamma > \Gamma_{кр}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_0 &= \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \frac{\Delta K}{K_B} \left(\frac{P+1}{P-1} + \frac{2\Gamma}{1+K_B}\right) \sim \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \\ &+ 0.003 \left(\frac{P+1}{P-1} + 2P\right). \end{aligned} \quad (64)$$

Таким образом, применение обогащенного  $A^{36}$  эталона уменьшает как постоянную составляющую  $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_0$ , так и влияние  $\Gamma$ .

При применении обогащенного  $A^{36}$  эталона увеличивается и чувствительность метода. За оценку чувствительности будем принимать то минимальное количество радиогенного аргона, величина ошибки измерения которого равна 10%.  
 При использовании в качестве эталона аргона нормального изотопного состава минимально измеримое количество радиогенного аргона  $X_{\text{мин}} = 0.03 \text{ нмм}^3$ , а при  $K_1 = 2K_B$  ( $P = 2$ )  $X_{\text{мин}} = 0.006 \text{ нмм}^3$ .

Если считать, что величина навески 10 г и содержание калия в минерале 7%, минимально измеримая концентрация аргона при  $K_1 = K_B$  получается порядка 0.003 нмм<sup>3</sup>/г и соответственно минимально измеримый возраст около 10 млн лет, а при  $K_1 = 2K_B$  — 0.0006 нмм<sup>3</sup>/г и возраст примерно 2 млн лет.

Дальнейшее повышение чувствительности и точности рассмотренного варианта требует увеличения навески, снижения фона воздушного аргона в установке и прежде всего применения эталона, обогащенного  $A^{36}$ .

#### Использование в качестве эталона моноизотопа $A^{38}$ или аргона, обогащенного $A^{38}$

Этот метод получил распространение главным образом в работах зарубежных исследователей. В случае применения моноизотопа  $A^{38}$  снимается весь масс-спектр смеси аргона (фиг. 65). Пик массы  $A^{36}$  обусловлен примесью воздушного аргона, а пик массы  $A^{38}$  является суммой количеств  $A^{38}$  воздушного и  $A^{38}$  эталона. Таким образом, в результате масс-спектрометрического анализа получают следующие изотопные отношения:

$$K_1 = \frac{A_B^{36}}{A_B^{40}}; \quad K_2 = \frac{A_B^{38}}{A_B^{40}};$$

$$K_3 = \frac{A^{36}}{A_{\text{эт}}^{38} + A_B^{38}}; \quad K_4 = \frac{A_{\text{эт}}^{38} + A_B^{38}}{X + A_B^{40}}.$$

Решая эту систему уравнений относительно  $X$ , получим следующую расчетную формулу, которая учитывает и поправку на воздушный аргон:

$$X = A_{\text{эт}}^{38} \frac{K_1 - K_3 \cdot K_4}{K_4 (K_1 - K_2 \cdot K_3)}.$$

В табл. 87 приведены результаты подобных определений для микроклина (Wasserburg, Hayden, 1955).

Таблица 87

Результаты определений аргона в микроклине с использованием моноизотопа  $A^{38}$  (Wasserburg, Hayden, 1955a)

№ измерения	Навеска образца, г	Количество эталонного $A^{38}$ , $\text{см}^3 \cdot 10^{-3}$	$K_1 \cdot 10^{-3}$	$K_2 \cdot 10^{-3}$	$K_3 \cdot 10^{-2}$	$K_4 \cdot 10^{-3}$	$\text{см}^3/\text{г} \cdot 10^{-4}$
1	14.522	1.21	3.4	0.633	5.06	1.92	4.25
2	27.283	1.055	3.4	0.633	4.4	0.903	4.27
3	6.902	1.125	3.4	0.633	3.2	3.72	4.22
4	16.444	1.111	3.4	0.633	2.79	1.73	3.85

Ошибка в определении  $A^{40}$  будет, очевидно, связана с неточностью в определении количества эталона ( $\pm 2\%$ ) и ошибкой в определении изотопных отношений на масс-спектрометре. Анализ погрешностей этого метода, произведенный Амирхановым и Брандтом (1956), привел их к выводу о наличии оптимального разбавления измеряемого аргона эталоном, при котором погрешность является минимальной.

Так, при очень малых количествах  $A_{\text{эт}}^{38}$  отноше-

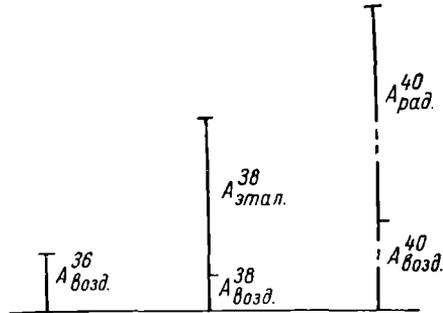
ние  $\frac{A_{\text{в}}^{38}}{A_{\text{эт}}^{38} + A_{\text{в}}^{38}} \rightarrow 1$ , а  $K_1 - K_2 \cdot K_3 \rightarrow 0$ , в связи с чем погрешность резко возрастает.

Измерение радиогенного аргона также становится невозможным, если количество эталона  $A^{38}$  слишком велико и ошибка  $E \rightarrow \infty$ .

В случае больших примесей воздушного аргона ошибка также возрастает.

Применяя эталонный аргон, обогащенный изотопом  $A^{38}$ , пользуются следующей формулой (Lipson, 1958):

$$A_{\text{г}}^{40} = f_s^{38} N_s \left\{ R_{38}^{40} \left[ 1 + \frac{1 - s_{38}^{36} R_{36}^{38}}{R_{36}^{38} a_{38}^{36} - 1} \right] - \frac{1 - s_{38}^{36} R_{36}^{38}}{R_{36}^{38} a_{40}^{36} - a_{40}^{38}} - s_{38}^{40} \right\},$$



Фиг. 65. Масс-спектр образца при использовании в качестве эталона  $A^{38}$ .

где  $R_{38}^{40}$  — отношение  $A^{40}$  к  $A^{38}$  в смеси радиогенного аргона с эталоном;  $R_{36}^{38}$  — отношение  $A^{38}$  к  $A^{36}$  в той же смеси;  $N_s$  — число молей аргона в эталоне;  $A_r^{40}$  — число молей радиогенного аргона в минерале;  $f_s^{38}$  — относительное содержание  $A^{38}$  в эталоне;  $s_{38}^{36}$  — отношение  $A^{36}$  к  $A^{38}$  в эталоне;  $s_{38}^{40}$  — отношение  $A^{40}$  к  $A^{38}$  в эталоне;  $a_{36}^{36}$  — отношение  $A^{36}$  к  $A^{38}$  в воздухе;  $a_{40}^{36}$  — отношение  $A^{36}$  к  $A^{40}$  в воздухе;  $a_{40}^{38}$  — отношение  $A^{38}$  к  $A^{40}$  в воздухе.

При этом влияние ошибки определения отношения  $A^{36}/A^{40}$  на ошибку  $E$  определяемого количества радиогенного аргона учитывается формулой

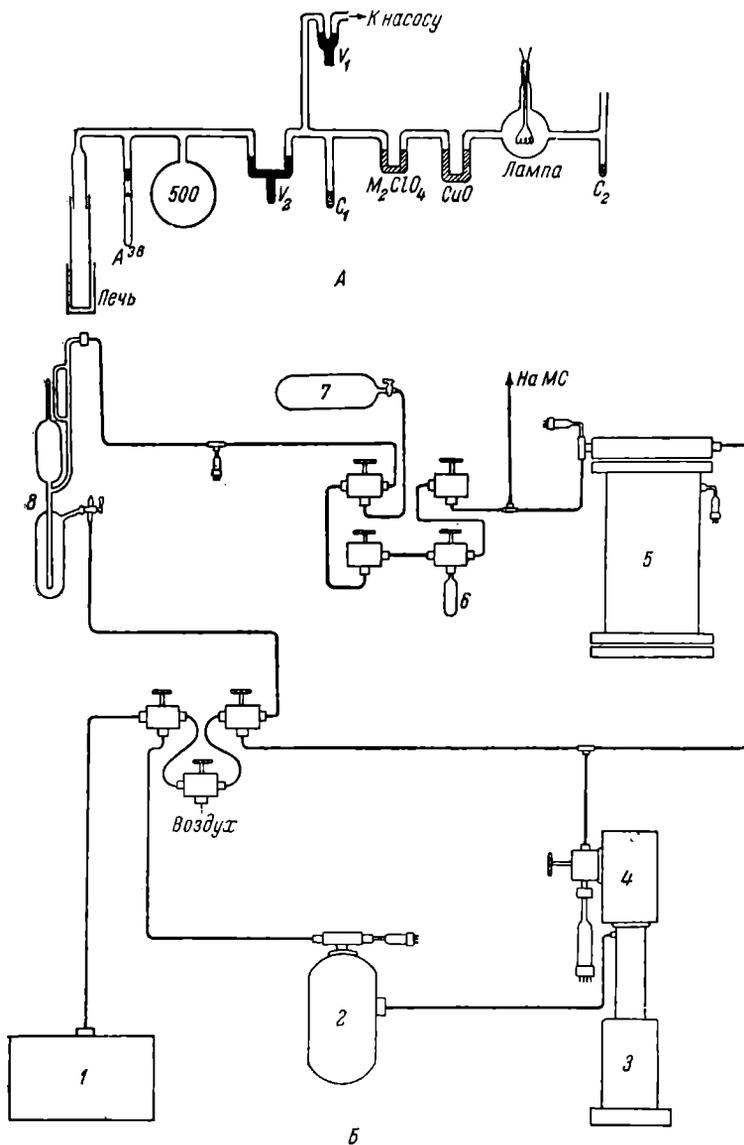
$$E = \frac{ef}{100 - f},$$

где  $e$  — относительная ошибка в определении отношения  $A^{36}/A^{40}$ ;  $f$  — содержание воздушного аргона в образце (в %);  $E$  — относительная ошибка в определении радиогенного аргона (в %).

### Схемы установок для выделения, очистки и измерения радиогенного аргона методом изотопного разбавления

а) с внешней печью сопротивления (фиг. 66, А). После откачки системы, тренировки углей  $C_1$  и  $C_2$  и химических поглотителей система отключается от вакуумных насосов подъемом ртути в ртутных кранах  $V_1$  и  $V_2$ .  $A^{38}$  напускается в систему из ампулы, конец которой разбивается специальным железным бойком. Около 2 г минерала плавится в течении 4 час. во флюсе  $NaOH$  с помощью внешней печи сопротивления. Полученная смесь газов переводится в ловушку  $C_1$ , охлаждаемую жидким азотом, и затем очищается, вода поглощается  $Mg(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  и  $CO_2$  — раскаленной  $CuO$ , а кислород и гидрокарбонаты — раскаленной молибденовой проволокой. Остающиеся в основном азот и  $CO_2$  не влияют на измерение аргона в масс-спектрометре. Очищенный образец газа собирается в ампуле  $C_2$ , которая оттаивается для последующего масс-спектрометрического анализа газа.

б) с применением реактора внутреннего нагрева (фиг. 66, Б). Плавка образца производится в металлическом реакторе 5, предварительно откачанном с помощью вакуумной установки, состоящей из диффузионного насоса с ловушкой 3, форбаллонов 2, 4 и форвакуумного насоса 1.



Фиг. 66. Схемы (А и Б) установок для выделения, очистки и измерения радиогенного аргона методом изотопного разбавления.

Плавка производится при температуре 1400—1500° в течение 30 мин., после чего выделенные газы очищаются металлическим Са, нагретым до 750°. Далее измеряется масс-спектрометрический коэффициент  $K_2$ .

Из баллона 7 напускается эталонный аргон в мерный объем 6. Определенное количество эталона, измеренное с помощью манометра Мак-Леода 8, напускается в реактор и смешивается с радиогенным аргонном. После определения масс-спектрометрических коэффициентов  $K_3$  и  $K_1$  легко рассчитывается количество радиогенного аргона, выделенного из минерала.

## § 7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРГОНА

### Метод активационного анализа

Активационный метод определения аргона значительно расширяет область применения аргонного метода для датировки молодых образований. Сущность метода заключается в следующем.

Если исследуемый минерал или аргон, выделенный из минерала, подвергнуть облучению нейтронами в ядерном реакторе, то из  $A^{40}$  образуется изотоп аргона  $A^{41}$  с периодом полураспада 1.8 часа.

По наведенной активности  $A^{41}$ , измеряемой с помощью счетчиков, рассчитывается содержание  $A^{40}$ . Впервые попытка определения количества  $A^{40}$  таким методом была выполнена Карраном (Carran, 1953) на образце сильвина. Образец чистого сильвина весом 100 г облучался в потоке тепловых нейтронов  $F=3.10^{11}$  ( $n/cm^2$ ).

Наведенная активность  $I$  определяется сечением захвата тепловых нейтронов для  $A^{40}$   $\sigma=0.6 \cdot 10^{-24}$   $cm^2$ ;  $N$  — числом облучаемых атомов  $A^{40}$ ;  $F$  — величиной потока тепловых нейтронов;  $I=N\sigma F$  при условии достаточной длительности облучения ( $\sim 10T_{(A^{41})}$ ), т. е. при установлении равновесия, когда число распадающихся атомов  $A^{41}$  равно числу образующихся.

Измерение наведенной активности  $I$ , а также величины  $\sigma F$  позволяет определить  $N$ :

$$N = \frac{I}{\sigma F} \sim \frac{I}{0.6 \cdot 10^{-24} \cdot 3 \cdot 10^{11}} \sim \frac{I}{1.8 \cdot 10^{-13}}$$

В случае определения возраста молодых образований, для которых обычно применяется активационный метод,

основная формула определения возраста аргоновым методом значительно упрощается:

$$\frac{A^{40}}{K^{40}} = (e^{\lambda t} - 1) \frac{\lambda_K}{\lambda},$$

для  $\lambda t \ll 1$

$$\frac{A^{40}}{K^{40}} = \lambda_K t.$$

Эту формулу можно применять, допуская ошибку не больше 1% для образцов не древнее 40 млн лет (Гельман, 1960).

При этом  $t = \frac{A^{40}}{\lambda_K \cdot K^{40}}$ , где  $A^{40}$  и  $K^{40}$  — количество атомов соответствующих изотопов.

Поскольку весовое отношение  $\frac{K^{40}}{K} = 1.22 \cdot 10^{-4}$ , а число атомов в одном моле (40 г) равно  $6.02 \cdot 10^{23}$ , то

$$K^{40} = \frac{1.22 \cdot 10^{-4} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{40} M \sim 1.8361 \cdot 10^{18} M,$$

где  $M$  — количество калия.

Тогда

$$t = \frac{I}{\lambda_K \sigma F \cdot 1.84 \cdot 10^{18} M}.$$

Поскольку в конкретном случае использования сивьина  $M \sim 53$  г и  $\sigma F = 1.8 \cdot 10^{-13}$ , а  $\lambda_K = 5.57 \cdot 10^{-11}$  лет<sup>-1</sup>, имеем

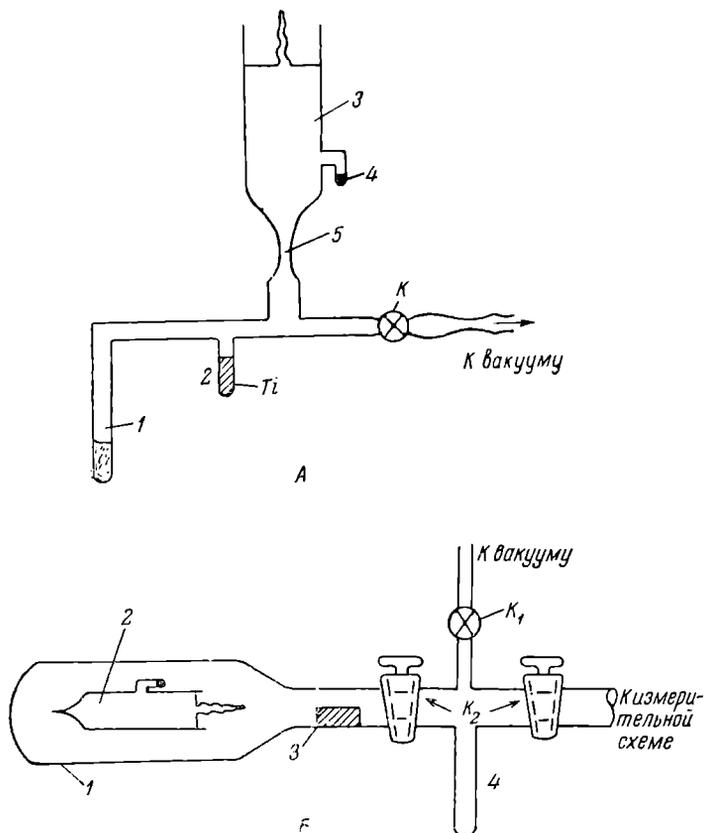
$$t = \frac{I}{5.57 \cdot 10^{-11} \cdot 1.8 \cdot 10^{-13} \cdot 1.84 \cdot 10^{18} \cdot 53} = \frac{I \cdot 10^3}{976} \sim I \cdot 10^3.$$

Чувствительность метода очень большая. Из формулы, приведенной выше, видно, что если счетная система позволяет точно определять 10 отсчетов в 1 сек., то измеримый возраст составит  $10^4$  лет. Однако эти выводы Каррана крайне оптимистичны. Дело в том, что облучение образца нейтронами приводит к образованию большого числа активных примесей, учет которых крайне затруднен.

Кроме того, калий по реакции  $K^{41}(n, p)A^{41}$  способен дать значительные количества  $A^{41}$ .

Эти трудности, однако, можно избежать, если подвергнуть облучению не минерал, а газ, выделенный из минерала (Colon, 1954). Методика такого анализа была разработана Древером и другими (Molyk et al., 1955) и сводится к следующему. Навеска образца в кварцевой пробирке помещается в отросток  $I$ , кото-

рый затем припаивается к системе. (Общий вид прибора показан на фиг. 67, А). В отросток 2 помещается 2—3 г титана. Затем прибор тщательно дегазируется и откачивается до высокого



Фиг. 67. Схемы приборов для определения аргона активационным методом.

А — аппаратура для выделения аргона: 1 — образец; 2 — титановая ловушка; 3 — облучаемый сосуд; 4 — активированный уголь; 5 — место отпайки. Б — аппаратура для перенесения облученного аргона в измерительный прибор: 1 — баллон; 2 — облучаемый сосуд; 3 — брус; 4 — ловушка с жидким воздухом.

вакуума. Отросток с металлическим титаном нагревается до  $800^{\circ}$ . По достижении необходимого вакуума ( $10^{-7}$  мм рт. ст.) откачка прекращается и включается нагрев навески до полного расплавления минерала. Выделяющиеся газы очищаются металлическим титаном ( $800^{\circ}$ ). После охлаждения титана до  $200^{\circ}$

аргон переводится в кварцевую ловушку 4 с несколькими зернами активированного угля, которая охлаждается жидким воздухом. Через 30—40 мин. подлежащий облучению сосуд оттаивается и направляется на облучение в течение 4 час. Затем, фиксируя время конца облучения, облученный сосуд с аргоном помещают в баллон 1 (фиг. 67, Б), который припаивается к измерительной схеме. После получения в баллоне 1 необходимого вакуума он наполняется метановой смесью. Кончик капилляра облученного сосуда разбивается железным бойком, и активный газ переводится в счетную схему вместе с метаном. Счетчик регистрирует  $\beta$ -частицы с энергией  $> 100$  эв. Измерение производится через 6 час. после облучения, когда все короткоживущие изотопы распадаются, и продолжается в течение 12—24 час. в зависимости от количества  $A^{41}$ .

Примесь атмосферного аргона легко идентифицируется по  $A^{37}$ , возникающему по реакции  $A^{36}(n, \gamma)A^{37}$  с  $T=37$  дней. Отношение сечений захвата  $\sigma A^{36}/\sigma A^{40}=7/0.6$ .

Для вычисления примеси воздушного аргона строится кривая отношения  $A^{37}/A^{41}$  для определенного количества атмосферного аргона после его облучения и кривая этого отношения для аргона, выделенного из образца. Такой метод определения аргона очень прост. Практический предел определения возраста, по расчетам Каррана, около  $10^6$  лет. Для этого необходимо всего  $30-40 \cdot 10^{-9}$  г  $A^{40}$ .

### Измерение аргона с помощью теплового манометра с термосопротивлением

Для измерения содержания аргона, выделенного из минералов и пород, был предложен (Шуколюков, 1958) манометр сопротивления с полупроводниковым термистором. Принцип измерения аргона с помощью термосопротивления основан на зависимости сопротивления термистора от величины давления газов или что то же самое — от количества газа в манометре, т. е.

$$R_{PV} = f(P) = f(PV) V_{\text{const}}$$

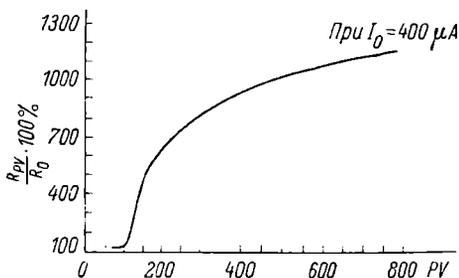
Если построить градуировочные кривые прибора, отвечающие зависимости

$$\frac{R_{PV}}{R_0} = f(PV) I_{0 \text{ const}}$$

где  $R_0$  — сопротивление термистора при максимальном вакууме;  $I_0$  — значение силы тока в термисторе, при которой тер-

мистор максимально реагирует на изменение давления окружающего газа, то можно по экспериментально полученным значениям сопротивления  $R_{PV}$  вычислить количество аргона в единицах  $PV$ .

Такая кривая представлена на фиг. 68 по данным Шуколюкова. Метод позволяет определять содержание аргона от 200 до 1000  $PV$  с точностью до 10%. Недостатком метода является



Фиг. 68. Зависимость количества аргона (в  $PV$ ) от сопротивления термистора.

длительность калировки термистора и его чувствительность к внешним воздействиям.

### § 8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛИЯ

Содержание калия в минералах в среднем варьирует для слюд примерно от 6 до 8%, для калиевых полевых шпатов около 8—12%, для глаукоцитов примерно 5—6%. В извержен-

ных горных породах калий встречается главным образом в качестве составной части полевых шпатов и слюд. Причем содержание его составляет в среднем 2—4%, но значительно колеблется в зависимости от типа породы. В основных и ультраосновных породах содержание калия очень незначительно, в связи с чем определение их возраста аргоновым методом производится редко. Содержание калия в метеоритах также незначительно — приблизительно 0.09%. Содержание калия в среднем колеблется в песках от 0.5 до 1.8%, в глинах — от 2 до 3% и более.

Почти при всех методах количественного определения калия (кроме фотометрии в пламени) рубидий сопутствует калию. В связи с этим важно знать содержание  $Rb$  в минералах и породах, используемых для определения возраста аргоновым методом. Для большинства изверженных пород содержание рубидия невелико. По данным Герцога и Пинсона (Herzog, Pinson, 1955), для изверженных пород отношение  $K/Rb=240-270$ , для метеоритов оно приблизительно 240, но в ряде случаев наблюдается и некоторое обогащение гранитов рубидием (Taylor et al., 1956), особенно характерное для пегматитов. Поэтому для получения правильного значения содержания калия в исследуемом образце минерала (породы) следует наряду с калием проводить и определение рубидия.

### Подготовка образца к анализу

Из общей навески берется средняя проба для определения калия. Измельчение пробы производится в агатовой ступке до полного растирания видимых кристаллов (0.01 мм). Слишком мелкое растирание образца нежелательно, так как при этом происходит значительное обогащение порошка влагой. Это особенно характерно для слюд. Как показали Цветков и Вальшихина (1956), растирание слюд сопровождается увеличением содержания воды почти в 2 раза (до 8.5%), причем эта вода не удаляется при прогреве до 120°. Кроме того, при растирании может происходить ионный обмен между калием слюды и кальцием материала ступки. Это явление, обнаруженное для слюд, возможно, имеет место и для других минералов. Ошибка при определении калия из растертых слюд может быть значительной (Овчинников и др., 1960).

### Переведение навески в раствор спеканием (метод Смита)

Навеска измельченного минерала 0.2—0.5 г растирается в агатовой ступке с равным количеством хлористого аммония, добавляется в несколько приемов 3.5 г свободного от щелочных металлов  $\text{CaCO}_3$ ; смесь тщательно перемешивается. Затем дно тигля посыпают небольшим количеством  $\text{CaCO}_3$  и переносят всю смесь шпателем в пальцеобразный платиновый тигель. Остатком  $\text{CaCO}_3$  «обмывают» ступку и пестик, все переносят в тигель, который закрывают крышкой и медленно прокаливают при 800° в течение 15—20 мин. до исчезновения запаха аммиака. Когда выделение аммиака закончится, температуру повышают и доводят до 1000—1100°. Нагрев производят еще 1 час. После охлаждения спекшаяся масса, обычно легко отслаивающаяся от тигля, переносится в платиновую чашку или в фарфоровый стакан. Массу в чашке обливают сначала 1—2 мл дистиллированной воды. Затем добавляют еще 50 мл воды и нагревают на водяной бане в течение 10—15 мин., потом декантируют через 9-сантиметровый фильтр и собирают фильтрат. Остаток оставляется в первой чашке. Выщелачивание повторяют 2—3 раза. Общий раствор не должен превышать 150—200 мл.

Полученный раствор нагревают до 70—80°, прибавляют 2 капли 10%-го раствора хлорида бария, если порода содержит много серы, затем аммиак до сильного запаха и раствор карбоната аммония, не содержащего калия. Эта операция необходима

для удаления больших количеств Са и сульфатов, иногда также и Mg, который удаляется насыщенным раствором известковой воды. Раствор с осадком доводят до кипения и нагревают до перехода аморфного осадка в плотный кристаллический и полного удаления избыточной угольной кислоты. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, затем растворяют в HCl и проводят повторное осаждение.

Объединенные фильтраты выпаривают в платиновой чашке досуха и осторожно прокаливают до полного удаления аммонийных солей. По охлаждении осадок растворяют в 25 мл дистиллированной воды и осаждают оставшийся кальций прибавлением 0.5—1 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 1—2 капль аммиака. Раствор оставляют на водяной бане на час под стеклом. Затем фильтруют через плотный фильтр в небольшой стаканчик. Промывают осадок на фильтре горячей водой, содержащей оксалат аммония (0.1%-й раствор). Если раствор прозрачен, переносят его в платиновую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток осторожно прокаливают для удаления избытка оксалата и растворяют в небольших количествах соляной кислоты. Раствор переводится в мерную колбу.

### Разложение пробы плавиковой и серной кислотами

В этом случае пробу минерала можно не подвергать тщательному измельчению.

Навеска 0.5—1 г помещается в платиновую чашку (50 мл) и обрабатывается смесью из 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 20—30 мл HF. Полученный раствор выпаривается на песчаной бане до начала выделения паров серной кислоты. Затем чашка переносится на плитку, нагрев продолжается до полного удаления паров серной кислоты. Сухой остаток сульфатов выщелачивается горячей дистиллированной водой. В этом случае щелочные металлы полностью переходят в раствор вместе с магнием. Раствор нагревается на плитке в течение 2—5 мин. ( $80$ — $90^\circ$ ), к нему добавляется 0.5—1 г окиси магния для осаждения полуторных окислов. После 5-минутного кипячения раствор охлаждается и отфильтровывается. Фильтрат собирается в мерную колбу на 50 мл. Осадок гидроокисей промывается холодной дистиллированной водой, а фильтрат собирается в мерную колбу. Общий объем раствора доводится до 50 мл. Конечный раствор сульфатов щелочей содержит также магний.

Такой метод разложения применяется главным образом при определении калия дипикриламидатным методом.

### Разложение пробы спеканием с $\text{CaCl}_2$

**Ход анализа** (Гурвич, Ханаев, 1957). Навеска (0.25—0.15 мм) весом 250—500 мг помещается в графитовый тигель и засыпается 2 г чистого (не содержащего калия) безводного  $\text{CaCl}_2$ . Тигель помещается в кварцевую пробирку длиной 50 см, на верхнюю часть которой надевается камера из тонкой резины, герметически закрывающая пробирку. Затем пробирку помещают в рубашку с проточной водой, а тигель нагревают в течение нескольких минут до 1500—1700° токами высокой частоты. При такой температуре  $\text{CaCl}_2$  переходит в жидкое состояние и бурно реагирует с минералами. При этом все щелочные и щелочноземельные металлы переходят в хлориды. После охлаждения в пробирку наливают около 100 мл дистиллированной воды и опускают в баню с кипящей водой. Полное растворение спека занимает приблизительно 2 часа. Раствор фильтруется в мерную колбу и доводится до метки дистиллированной водой. Содержание калия определяется из аликвотной части раствора.

### Определение калия хлорплатинатным методом

Метод основан на нерастворимости  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  в 80%-м спирте и легкой растворимости  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  в нем. Этот метод дает вполне надежные результаты, если в растворе нет рубидия, так как последний ведет себя аналогично калию. Хлорплатинатный метод определения калия применяется очень часто. К недостаткам метода следует отнести некоторое отклонение состава осадка  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  от формулы. Определение калия следует вести в атмосфере, лишенной паров аммиака. Содержание калия можно вычислить также по весу платины, полученной восстановлением хлорплатината муравьинокислым натрием.

**Ход анализа.** Часть раствора хлоридов щелочных металлов, полученного сплавлением навески по методу Смита, переносится пипеткой в фарфоровую (кварцевую) чашку, к ней добавляется рассчитанное количество 10%-го раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , достаточное для перевода всего К и Na в хлорплатинаты.

Раствор выпаривают на горячей водяной бане до сиропообразной густой массы, которая затвердевает по мере охлаждения. Не следует пересушивать осадок, так как  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  может потерять кристаллизационную воду и при этом плохо растворяется в спирте. Затем осадок обрабатывают 80—85%-м спиртом и растирают стеклянной палочкой. Растворимость  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  в 80%-м спирте при 20° — 4 мг на 100 мл раствора.

При этом натрий переходит в раствор. Раствор декантируют через маленький фильтр, предварительно промытый горячей водой для удаления следов аммонийных солей и затем смоченный спиртом. Остаток в чашке вновь обрабатывают 80%-м спиртом, и операция повторяется. Осадок должен иметь золотисто-желтый цвет. Оранжево-красная окраска указывает на неполное отделение натриевой соли. В этом случае растворение 80%-м спиртом следует повторить.

Осадок на фильтре и в чашке растворяют в горячей воде, собирая раствор во взвешенный тигель или маленькую платиновую чашку, и выпаривают досуха. Нагревают закрытую чашку с осадком в воздушной бане до  $130^{\circ}$  в течение часа. По охлаждении осадок взвешивается в виде  $K_2PtCl_6$ .

Если в анализируемой пробе содержится рубидий, то он также осаждается вместе с калием. После взвешивания смеси хлорплатинатов K и Rb они переводятся в хлориды. Для этого осадок растворяют в воде и добавляют горячий раствор разбавленной муравьиной кислоты для осаждения платины. Осадок платины отфильтровывается. Раствор выпаривается досуха, затем растворяется в 0.4 мл  $H_2O$  и насыщается газообразным HCl. Для контроля добавляется определенная активность  $Rb^{86}$ .

Затем к раствору добавляется абсолютный спирт, насыщенный также газообразным HCl. Причем общий объем составляет примерно 8 мл. Раствор перемешивается и после центрифугирования сливается во взвешенную платиновую чашку; в растворе находится рубидий.

Процесс растворения и высаливания повторяется несколько раз. Объединенный раствор выпаривается на водяной бане, полученный осадок RbCl прокаливается на плитке сначала слабо, а затем почти до  $500^{\circ}$ , после охлаждения взвешивается. Измеряется активность  $Rb^{86}$  и рассчитывается общее содержание Rb. При каждой экстракции извлекается около 50% Rb. Эта методика была предложена Яценко и другими (1958).

### Перхлоратный метод определения калия

Этот метод основан на плохой растворимости перхлората калия в абсолютном спирте и этилацетате при хорошей растворимости в них перхлората натрия и других металлов.

Мешающим ионом является  $NH_4^+$ , который также дает соединение перхлората, не растворимое в спирте.

1. Ход анализа по Вассербургу и другим (Wasserburg et al., 1956). Навеска минерала (породы) весом 0.5—1 г помещается в большую платиновую чашку и обрабаты-

вается 10 мл HF и 20—30 мл  $\text{HClO}_4$  до полного разложения навески. Раствор в чашке переносится на песчаную баню и нагревается до начала выделения паров  $\text{HClO}_4$ . Эта операция нужна для удаления фтор-иона. Затем осадок вновь растворяется в дистиллированной воде и выпаривается вторично. Операция повторяется четыре раза для полного удаления фтора. Осадок в форме перхлоратов обрабатывается этилацетатом для перевода натрия в раствор. Оставшиеся перхлораты калия (рубидия) отфильтровываются и растворяются в горячей воде, затем раствор выпаривается досуха, а остаток обрабатывается этилацетатом вторично. Осадок перхлоратов переводят в тигель Шотта, высушивают при  $320^\circ$  и взвешивают в виде  $\text{KClO}_4$ .

Обработка выпаренного осадка перхлоратов может производиться смесью 99.8% абсолютного н.-бутилового спирта и 0.2% хлорной кислоты при условии отсутствия  $\text{SO}_4$ -иона (Гиллебранд и др., 1957).

При переосаждении осадка потери калия и захват Na не превышают 1%. Суммарная ошибка метода в среднем оценивается в 1—2%.

2. Ход анализа по Яценко. Навеска образца 0.5 г помещается в платиновую чашку и обрабатывается смесью 10 мл плавиковой кислоты и 20—30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Чашка ставится на водяную баню, содержимое выпаривается досуха. К сухому осадку вновь добавляется горячая дистиллированная вода, и выпаривание повторяется. Платиновая чашка затем переносится на песчаную баню и нагревается до начала разложения щавелевой кислоты. Окончательное удаление и разрушение щавелевой кислоты производится на колбонагревателе. К сухому остатку приливается горячая вода, 2—3 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  (для разрушения органических примесей) и около 6 мл  $\text{HClO}_4$ . Раствор нагревается на водяной бане до начала выделения паров хлорной кислоты, а затем переносится на песчаную баню, где остаток выпаривается до влажного состояния и растворяется в горячей воде. Раствор отфильтровывается от следов кремнекислоты и, возможно, присутствующих перасторимых земель-ных кислот. К раствору добавляется еще 3—4 мл  $\text{HClO}_4$ , чтобы полностью удалить азотную кислоту. Раствор вновь выпаривается и обрабатывается несколькими порциями абсолютного спирта с  $\text{HClO}_4$  [400 мл  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2 + 2$  мл  $\text{HClO}_4$ ]. Общий объем спирта около 50 мл. Спиртовой раствор перхлоратов сливается через фильтр. Осадок, состоящий главным образом из  $\text{KClO}_4$ , растворяется в горячей воде. К раствору добавляется несколько капель  $\text{HClO}_4$ , затем раствор выпаривается и повторяется обработка спиртом. Осадок  $\text{KClO}_4$  рас-

творяется в воде и переносится во взвешенную маленькую платиновую чашку. Раствор выпаривается, просушивается при  $350^{\circ}$  и взвешивается в виде  $KClO_4$ .

### Дипикриламиновый метод определения калия

Метод основан на плохой растворимости дипикриламмината калия и хорошей растворимости дипикриламмината Na, Mg, Ca.

Мешающим ионом является  $NH_4^+$ , который также дает нерастворимый осадок. Осаждение производится 9%-м раствором дипикриламмината магния.

**Х о д а н а л и з а.** Аликвотная часть раствора сульфатов (25 мл), полученная по методу Берцелиуса, выпаривается до объема 2—5 мл на водяной бане, к ней добавляется 5 мл свежееотфильтрованного 9%-го раствора дипикриламмината магния. Прибавление первых же капель реактива вызывает появление оранжево-красного осадка, который растворяется в избытке реактива. Через 15—20 мин. выпадает темно-красный кристаллический осадок, который под стеклом оставляется на ночь. Если при приливании 5 мл реактива сразу же выпадает кристаллический осадок, то добавляют еще 5—10 мл горячего раствора осадителя. Осадок на следующий день отфильтровывают через взвешенный пористый тигель Шотта, промывают 2—3 раза свежееотфильтрованным раствором дипикриламмината калия и 1—2 мл холодной дистиллированной воды, высушивают в сушильном шкафу при температуре  $105^{\circ}$  до постоянного веса.

Пересчетный коэффициент с дипикриламмината калия на калий 0.0818.

Этот метод дает хорошие результаты при содержании калия не меньше 1.5%. Желательно, чтобы конечный раствор после прибавления осадителя имел концентрацию калия не ниже 0.5 мг  $K_2O$  на 1 мл раствора.

С помощью радиоактивных индикаторов и большого числа параллельных определений было показано, что дипикриламминатный метод почти равноценен по точности хлорплатинатному.

### Тетрафенилборатный метод определения малых количеств калия

При определении малых количеств калия классические химические методы не обеспечивают необходимой точности. Тетрафенилборатный метод определения калия основан на плохой растворимости тетрафенилбората калия  $KB(C_6H_5)_4$  в нейтральных и слабощелочных растворах при хорошей раство-

римости тетрафенилбората натрия (Brotz, Raff, 1951; Rüdorff, Zannier, 1953). Метод позволяет производить определение калия при значительных содержаниях в растворе Na, Mg, и Ca.

**Х о д а н а л и з а** (Резников, Нечаева, 1956). Аликвотная часть раствора щелочей пипеткой переносится в фарфоровую или платиновую чашку. Кислотность раствора доводится до 0.1 н. прибавлением соляной кислоты (1 : 1). Затем на холоду добавляется избыток 3%-го водного раствора  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Раствор перемешивается для ускорения выпадения осадка. Осадок выпадает в виде крупных бесцветных кристаллов. Через 10—15 мин. после осаждения осадок фильтруется через стеклянный пористый тигель № 3 и промывается несколько раз насыщенным раствором  $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Чистой водой промывать осадок нельзя, так как растворимость тетрафенилбората калия в 100 мл воды составляет 0.578 мг при 20°.

Тигель с промытым осадком высушивается при 120—130° и взвешивается. Выше 130° температуру поднимать не следует.

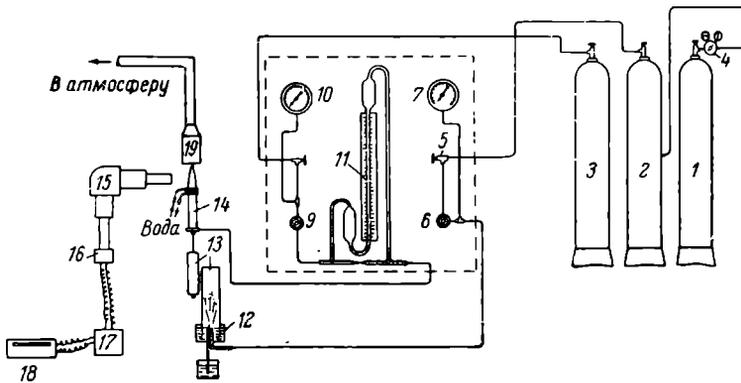
### Определение калия в минералах методом фотометрии пламени

Весьма перспективным методом количественного определения содержания калия в минералах является метод фотометрии пламени, представляющий собой один из вариантов эмиссионного спектрального анализа. Возникающее в пламени излучение определяемого элемента отделяется посредством монохроматора или иного спектрального прибора от излучения других элементов и, попадая на фотоэлемент или фотоумножитель, вызывает образование фототока, величина которого измеряется гальванометром. Сравнение этого фототока со значениями фототоков, полученными для эталонных растворов данного элемента, позволяет установить количественное содержание его в анализируемом растворе. Введение самого раствора в пламя газовой горелки осуществляется в виде аэрозоля посредством пневматического распылителя под действием струи сжатого воздуха или кислорода.

Техника фотометрического анализа пламени в настоящее время достигла высокого развития, и наряду с огромным количеством исследований, посвященных рассмотрению специальных вопросов, имеется также ряд обзорных работ и монографий (Hermann, 1956; Mavrodineanu, Voiteux, 1954; Полуэктов, 1959).

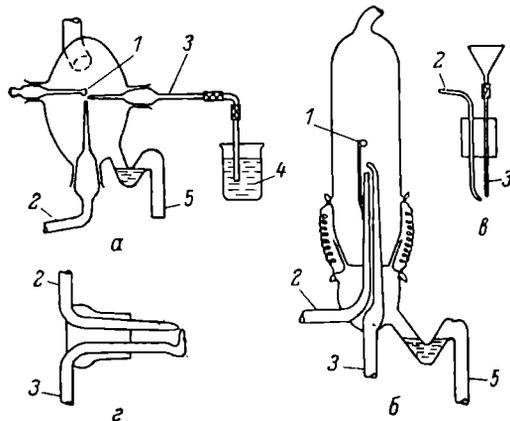
Остановимся в общих чертах на характеристике аппаратуры, применяемой для целей фотометрии пламени (фиг. 69).

Конструкции распылителей в деталях разнообразны, но сводятся в основном к двум типам: 1) угловым (фиг. 70), со-



Фиг. 69. Схема установки для фотометрирования пламени.

1, 2 — сменные баллоны сжатого воздуха (кислорода); 3 — баллон горючего газа; 4 — одноступенчатый кислородный редуктор; 5 — запорный кислородный вентиль; 6 — кислородный редуктор тонкой регулировки; 7 — кислородный манометр; 8 — запорный вентиль горючего газа; 9 — редуктор тонкой регулировки горючего газа; 10 — манометр горючего газа; 11 — реометр; 12 — распылитель; 13 — отстойник; 14 — горелка; 15 — монохроматор; 16 — фотоголовка; 17 — усилитель постоянного тока; 18 — микроамперметр; 19 — зонг вытяжного устройства.

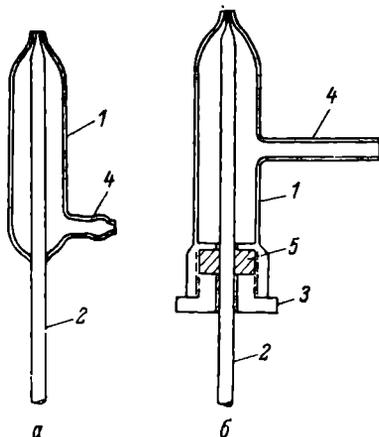


Фиг. 70. Типы угловых распылителей.

a — сборный распылитель на шлифах; б, в, г — распылители неразборные. 1 — шарик; 2 — трубка подачи сжатого воздуха; 3 — трубка подачи раствора; 4 — распыляемый раствор; 5 — сток избыточного раствора.

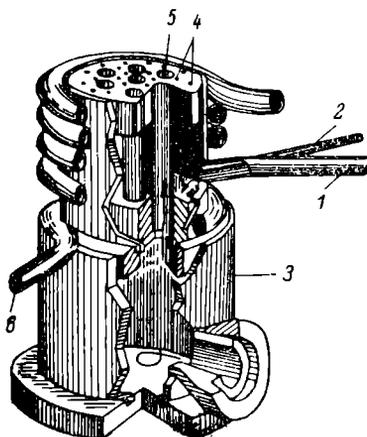
стоящим из двух трубок, расположенных под углом; через одну из них поступает анализируемый раствор, а через другую — сжатый воздух или кислород; 2) концентрическим, представленным двумя концентрическими трубками, причем распыляемый раствор поступает обычно через внутреннюю трубку (фиг. 71). Изготавливаются распылители из стекла, металла, кварца или пластмассы.

При подборе конструкции распылителя необходимо добиваться максимальной эффективности распыления, учитывая,



Фиг. 71. Типы концентрических распылителей.

*а* — стеклянный; *б* — составной. 1 — корпус распылителя; 2 — трубка для подачи раствора; 3 — гайка; 4 — трубка для подачи сжатого воздуха; 5 — асбест.



Фиг. 72. Кислородно-газовая горелка со смешением газов у выхода из горелки.

1 — ввод газа; 2 — дополнительная подача кислорода; 3 — корпус; 4 — отверстие для выхода горючего газа; 5 — отверстие для выхода кислорода, содержащего аэрозоль раствора; 6 — трубка для подачи охлаждающей воды.

что расход анализируемого раствора не должен быть слишком большим (не более 3—5 мл в минуту).

Сам распылитель помещается в камеру, в которой происходит сбор конденсирующейся при распылении жидкости, выводимой из камеры при помощи сточной трубки.

Горелки подразделяются также на две группы: 1) с предварительным смешением горючего газа с воздухом или кислородом и 2) со смешением газов у выхода из горелки (фиг. 72).

Изготавливаются они из стекла, кварца или металла (предпочтительно нержавеющей стали). В случае использования металлической горелки часто приходится прибегать к водяному охлаждению верхней части ее корпуса.

Непременным условием обеспечения стабильного режима работы горелок является точное регулирование давления компонентов горючей смеси.

Для целей фотометрии пламени применяют обычно следующие виды горючей смеси: ацетилен—воздух, светильный газ—воздух, пропано-бутановая смесь (в баллонах)—воздух, а также смеси тех же видов горючего с кислородом. В последнее время Рубинштейном успешно применена смесь аммиак—кислород. Используется также пламя паров в ацетоне или бензине в смеси с воздухом (Боровик-Романова, 1956) и пламя гремучего газа.

Выделение из спектра пламени излучения определяемого элемента и поглощение излучения посторонних элементов производятся с помощью светофильтров, монохроматоров или специально приспособленных для этой цели спектрографов.

Поскольку монохроматические светофильтры обладают обычно довольно широкой полосой пропускания, а возможности применения интерференционных светофильтров для целей фотометрии пламени еще недостаточно использованы, то для обеспечения получения точных данных предпочтительнее применять монохроматоры (в частности, УМ-2) или спектрографы (например, ИСП-51). Могут быть использованы также и спектрофотометры, предназначенные для абсорбционных измерений СФ-4 (Полуэктов, 1959). Применение универсального монохроматора позволяет, в частности, отделить спектральные линии калия (7665 и 7699 Å) от линии рубидия (7800 Å) при ширине входной щели монохроматора в 0.08—0.14 мм, а выходной щели — 0.05 мм.

Измерение светового потока, выходящего из монохроматора, производится с помощью фотоэлементов или фотоумножителей. Для калия используют фотоэлементы ЦГ-3, ЦВ-6, СЦВ-6 и фотоумножитель ФЭУ-22.

Применение фотоэлементов требует использования усилителей постоянного тока, конструируемых обычно по простым одноламповым схемам (например, электрометрическая лампа 1Э1П, напряжение питания 12 в, входное сопротивление усилителя  $6.8 \cdot 10^{11}$  ом) (Гурвич, Ханаев, 1956). Для питания фотоумножителей необходимо иметь стабилизированный источник постоянного напряжения до 2000 в (типа ВС-9).

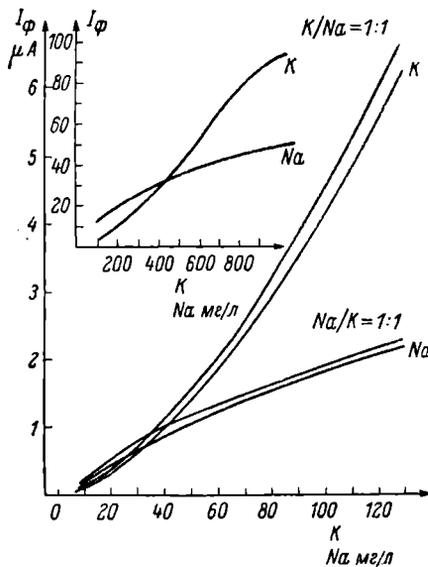
Измерение величины фототоков производится гальванометрами типа М-95, М-193 или М-91/А или зеркальными гальванометрами (М-21, М-25). Интенсивность излучения в пламени может записываться также при помощи электронного потенциометра ЭПП-09 или ПС-1 (Полуэктов, 1959).

Процесс возбуждения элементов в пламени весьма сложен. Основными факторами, определяющими интенсивность излучаемой спектральной линии данного элемента при условии постоянства состава и концентрации анализируемого раствора, является энергия уровня возбуждения атомов и температура пламени. В то же время ряд металлов проявляет в пламени тенденцию к образованию устойчивых молекул оксидов или гидрооксидов, в результате чего уменьшается концентрация свободных атомов этих металлов и понижается интенсивность излучения.

Зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией соответствующего элемента в растворе не является в общем линейной, что связано с поглощением света в самом источнике возбуждения, сказывающемся заметнее всего при значительных концентрациях, а также с ионизацией. Последняя влияет особенно сильно при малых концентрациях легко ионизируемых щелочных металлов (в частности, калия) в случае использования горячего пламени (фиг. 73).

Характер зависимости между интенсивностью излучения и концентрацией измеряемого элемента еще более усложняется, если в растворе присутствуют и другие элементы. В большинстве случаев щелочные элементы взаимно усиливают излучение (меньше всего это сказывается на литии), причем степень усиления зависит от температуры пламени, увеличиваясь одновременно с повышением температуры. С другой стороны, наличие в растворе ряда анионов ведет обычно к понижению интенсивности излучения.

При фотометрическом определении калия, как уже указывалось выше, используют наиболее интенсивные линии 7665—7699 Å, предпочитая применять сравнительно низкотемпературное пламя, так как в этом случае оказывается меньшим взаим-



Фиг. 73. Зависимость фототоков K и Na от их концентрации в растворе.

ное влияние элементов, присутствующих в растворе. В этом случае обычно приходится считаться лишь с взаимным влиянием калия и натрия.

Получение раствора пробы минерала для последующего его фотометрирования производится обычно двумя способами, различные модификации которых неоднократно описывались в литературе: спеканием навески минерала с карбонатом (или окисью) кальция и хлоридом аммония (метод Смита) или разложением минерала смесью плавиковой и серной кислот (метод Берцелиуса). Применяется также метод разложения минерала в хлористом кальции с использованием для нагрева высокочастотного генератора (Гурвич, Ханаев, 1957).

Конечный объем фотометрируемого раствора подбирается в зависимости от навески пробы (обычно 0.5 г) с таким расчетом, чтобы ожидаемая концентрация калия попала в диапазон концентраций, наиболее благоприятных для применяемого типа фотометра.

Стандартные растворы, необходимые для получения градуировочной кривой прибора, готовятся из высушенного хлорида калия. Техника измерения концентрации калия в растворе пробы сводится обычно к нахождению искомой концентрации по измеренному значению фототока калия с помощью градуировочной кривой стандартных растворов или производится по методу приближения.

При использовании низкотемпературного пламени светильного газа влияние натрия на интенсивность излучения калия оказывается небольшим, в связи с чем иногда считают возможным им пренебрегать. В случае же ацетиленового пламени влияние натрия обязательно должно быть учтено, для этого следует добавлять к стандартным растворам и раствору пробы 1—2 мг натрия на 1 мл раствора.

Другой путь решения этого вопроса, разработанный Рубинштейном на примере аммиачно-кислородного пламени, заключается в количественном учете взаимного влияния калия и натрия без внесения натрия в стандартные растворы калия и раствор пробы. При этом проводится общая градуировка прибора для различных содержаний калия и натрия в растворах с одновременным измерением соответствующих значений фототоков этих элементов ( $I_K$  и  $I_{Na}$ ), исходя из того, что решение уравнений  $I_K = f_1(K, Na)$  и  $I_{Na} = f_2(K, Na)$  должно дать искомые концентрации обоих элементов. Само определение эмпирических функций  $I_K = f_1(K, Na)$  и  $I_{Na} = f_2(K, Na)$  требует специальной математической обработки большого количества экспериментальных данных с последующим составлением специальных таблиц; необходимыми

Таблица 88

## Результаты определения калия в эталонных пробах

Лаборатория	Метод определения	Содержание калия, %		
		биотит	мусковит	микроклин
РИАН, лаборатория И. Е. Старика.	Дипикриламиновый	7.84	8.88	10.98
РИАН, лаборатория Л. Н. Комлева.	Ускоренный перхлоратный . . . . .	7.81	8.76	—
Лаборатория геологии докембрия АН СССР, Э. К. Герлинг.	Хлорплатиновый, ускоренный перхлоратный . . . . .	7.83	8.56	11.03
ВСЕГЕИ, лаборатория Н. И. Полевой.	Перхлоратный, дипикриламиновый .	7.78	8.65	10.86
Геологический институт Уральского филиала АН СССР, лаборатория Л. Н. Овчинникова.	Хлорплатиновый .	7.97	8.76	10.87
Геологический институт АН УССР, лаборатория Е. С. Бурксер.	Перхлоратный . . .	7.47	8.40	11.0
Геологический институт АН Груз. ССР, лаборатория М. М. Рубинштейна.	Хлорплатиновый .	7.62	8.15	10.64
	Ускоренный перхлоратный . . . . .	7.90	8.23	10.97
	Фотометрия пламени.	7.89	8.50	10.91
Пределы разброса		7.47—7.97	8.15—8.88	10.64—11.03

Т а б л и ц а 89

## Результаты определений аргона в эталонных пробах

Лаборатория	Метод	Содержание аргона, нмм <sup>3</sup> /г		
		биотит	микроклин	мусковит
РИАН, лаборатория И. Е. Старика.	Объемный.	0.893	0.965	1.022
РИАН, лаборатория Л. В. Комлева.		0.872	—	0.977
Лаборатория геологии докембрия АН СССР, Э. К. Герлинг.		0.885	0.937	0.979
ВСЕГЕИ, лаборатория И. И. Полевой.		0.899	0.899	0.980
Геологический институт Уральского филиала АН СССР, лаборатория Л. Н. Овчинникова.		0.940	0.977	1.035
Геологический институт АН СССР, лаборатория Е. С. Бурксер.	Изотопного разбавления.	0.855	—	1.008
Геологический институт АН Груз. ССР, лаборатория М. М. Рубинштейна.		0.920	0.995	1.043
Пределы разброса . . .		0.855—0.940	0.899—0.995	—

условием является стабильность работы фотометра и полная воспроизводимость измерений.

Погрешность определения содержания калия методом фотометрии пламени оценивается в  $\pm 3\%$ , причем имеются значительные возможности ее дальнейшего уменьшения.

#### Надежность определений содержания калия и аргона в минералах

С целью установления характера разброса аналитических данных при измерении количества аргона и калия Комиссией по определению абсолютного возраста геологических формаций АН СССР было проведено сравнение результатов анализов эталонных проб мусковита, биотита и микроклина, произведенных в ряде лабораторий Советского Союза. Соответствующие данные представлены в табл. 88 и 89.

Анализ этих таблиц показывает, что различия между данными содержания аргона и калия, полученными разными методами и различными аналитиками, как правило, невелики; как для калия, так и для аргона они не превышают обычно  $\pm 5\%$ .

Таким образом, получаемые аргоновым методом цифры абсолютного возраста являются в аналитическом отношении вполне надежными, и в подавляющем большинстве случаев получение аномальных с геологической точки зрения значений возраста связано с неудовлетворительным подбором образцов, а также с тем, что не было учтено воздействие позднейших геологических и геохимических процессов, которые могли исказить отношение  $A^{40}/K^{40}$  в исследуемом минерале.

### § 9. ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ АРГОНОВОГО МЕТОДА И СОХРАННОСТИ РАДИОГЕННОГО АРГОНА В МИНЕРАЛАХ

Одно из значительных преимуществ аргонового метода заключается в том, что калий в достаточно большом количестве входит в состав большинства горных пород, причем полевые шпаты являются самыми распространенными из слагающих верхние горизонты земной коры породообразующих минералов: на долю их приходится около 59% последних, в том числе 17% на калиевые полевые шпаты. Широко распространены также и слюды. Нередко встречаются и калийсодержащие аутигенные осадочные минералы (в первую очередь глауконит и сильвин). Таким образом, материал для производства геохронологических исследований аргоновым методом может быть получен из всех основных групп горных пород: магматических, метаморфических и осадочных.

#### Слюды и полевые шпаты

Исследования полевых шпатов и слюд с точки зрения установления их пригодности в качестве исходного материала для определений возраста были начаты Герлингом (1955а, 1955б), который впервые обратил внимание на то, что слюды лучше сохраняют аргон, чем микроклины.

Впоследствии ряд исследователей (Wetherill et al., 1955; Goldich et al., 1957; Aldrich, 1956; Рубинштейн, 1958, и др.) производил определение отношений  $A^{40}/K^{40}$  для слюд и микроклинов, выделенных из одной и той же породы (преимущественно пегматитов), причем в подавляющем большинстве случаев эти отношения оказались большими для слюд и меньшими для полевых шпатов. Вычисленный по этим отношениям

возраст слюд находится в хорошем согласии с данными, полученными для них же (а также ассоциирующих с ними полевых шпатов) рубидиево-стронциевым методом (Goldich et al., 1957; Jellrey, 1956; Aldrich, 1956).

Экспериментальное исследование кинетики выделения аргона из слюд и микроклинов производилось Герлингом (1955а, 1955б), Рейнольдсом (Reynolds, 1957), Амирхановым и другими (1958а, 1958б, 1958в, 1958г, 1959б).

Первые опыты Герлинга (1955а, 1955б) показали, что мусковит хорошо удерживает аргон, теряя его основную массу лишь при  $700-800^\circ$ , т. е. уже при выделении из минерала конституционной воды. В соответствии с этим оказалось весьма большой энергия активации аргона — 92 000 кал/г-атом, соизмеримая с работой, необходимой для разрушения химических связей.

Определение величины энергии активации выделения аргона из мусковита производилось путем использования методики, разработанной Герлингом для установления теплоты диффузии гелия в радиоактивных минералах. Эта методика основана на приближенном уравнении Гринберга (1931г), которое справедливо для больших значений  $t$

$$\frac{dQ}{dt} = ADNe^{-\frac{KD}{R^2}t}$$

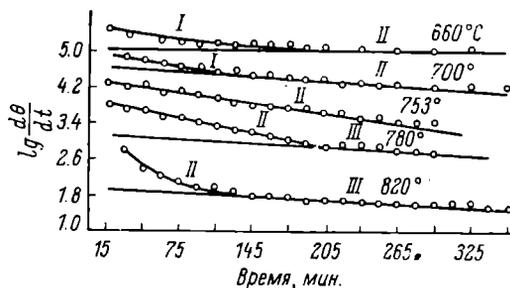
и экспериментально подтверждено Птицыным и Финком (1931) при определении количества газа, выделяющегося из прокаливаемых металлических проволок. Здесь  $t$  — время прокаливания;  $D$  — коэффициент диффузии газа в металле;  $A$  — коэффициент, зависящий от температуры, теплоты испарения газа с поверхности металла и формы нагреваемого образца;  $N$  — первоначальная концентрация газа в металле;  $R$  — радиус проволоки;  $K$  — коэффициент, постоянный в условиях опыта. Если известна величина коэффициента диффузии для заданных температур, то величину энергии активации  $E$  можно вычислить из соотношения

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

При построении графиков выделения аргона для различных температур (по абсциссе откладывается время выделения аргона в минутах, а на оси ординат — логарифм его количества, выделившегося в единицу времени  $\lg \frac{d}{dt}$ ),

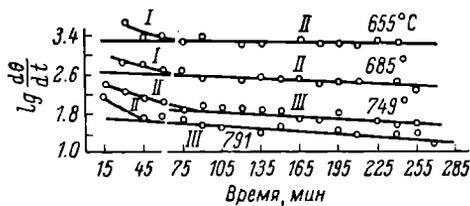
согласно теории Гринберга, при достаточно больших значениях  $t$  должен получиться ряд прямых, наклон которых возрастает по мере увеличения температуры.

Для вычисления самой энергии активации строится график зависимости логарифма наклона этих прямых ( $\lg K$ ) от



Фиг. 74. Зависимость выделения аргона от времени прогрева при различных температурах для биотита.

$\frac{1}{T} \cdot 10^6$  ( $T$  — абсолютная температура); по наклону прямой, на которой должны располагаться точки, соответствующие каждой из температур, при которых производилось изме-

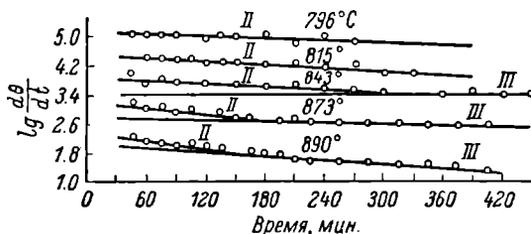


Фиг. 75. Зависимость выделения аргона от времени прогрева при различных температурах для мусковита.

рение количества выделившегося аргона, вычисляется значение энергии активации  $E$ .

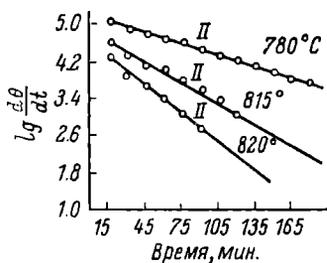
Впоследствии Герлинг и Морозова (1957) определяли значения энергии активации для мусковита, биотита и флогопита. Полученные зависимости оказались более сложными, чем это следовало ожидать из первых опытов. На соответствующих графиках «время —  $\frac{dQ}{dt}$ » видно, что при каждой температуре (кроме температуры в  $753^\circ$  для биотита) получают кривые, состоящие из двух прямолинейных участков. Это обстоятель-

ство авторы объясняют тем, что аргон находится в слюдах в нескольких «положениях», каждое из которых характеризуется определенной теплотой диффузии. При этом выделение аргона из первого «положения» характеризуется наименьшей

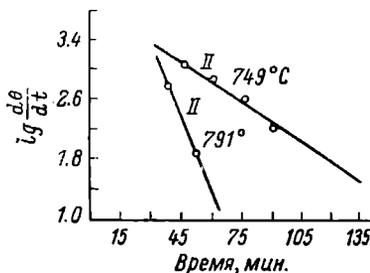


Фиг. 76. Зависимость выделения аргона от времени прогрева при различных температурах для флогопита.

энергией активации и связано с его диффузией по нарушениям кристаллической решетки; количество этого аргона составляет несколько процентов от общего его содержания. Основная же масса аргона выделяется из второго «положения» за



Фиг. 77. Исправленные значения зависимостей для аргона «второго положения» в биотите.

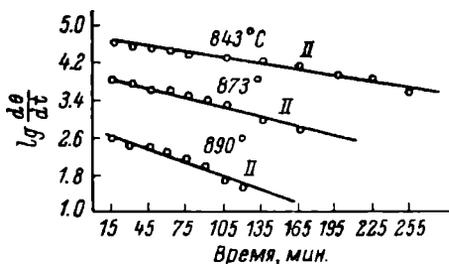


Фиг. 78. Исправленные значения зависимостей для аргона «второго положения» в мусковите.

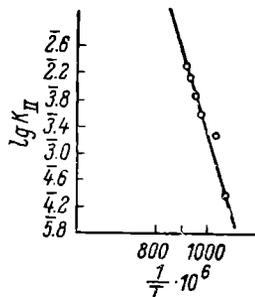
счет диффузии в кристаллической решетке слюды. Энергия активации этой части аргона представляет интерес в отношении сохранности его в решетке слюды в течение геологического времени. Выделение аргона из последующих его «положений» связано с еще большим увеличением значения энергии активации (фиг. 74—76).

Считая процессы выделения аргона из второго и третьего «положений» независимыми друг от друга, авторы вносят соответствующие поправки в экспериментальные кривые, вы-

читая из общего количества выделившегося аргона то его количество, которое выделяется за счет диффузии из третьего «положения». Таким образом, Герлинг устанавливает линей-



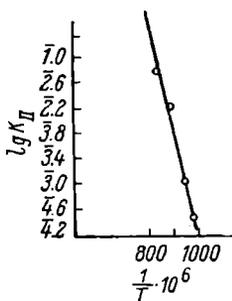
Фиг. 79. Исправленные значения зависимости для аргона «второго положения» в флогопите.



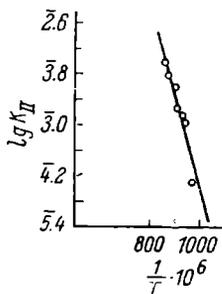
Фиг. 80. Теплота диффузии для биотита ( $E=57\,000$  кал./г-атом аргона).

ную зависимость между  $\lg Q$  и временем выделения аргона (фиг. 77—79).

Вычисленные значения энергии активации составили для мусковита 85 000 кал./г-атом аргона, 67 000 кал./г-атом ар-



Фиг. 81. Теплота диффузии для мусковита ( $E=85\,000$  кал./г-атом аргона).



Фиг. 82. Теплота диффузии для флогопита ( $E=67\,000$  кал./г-атом аргона).

гона для флогопита и 57 000 кал./г-атом аргона для биотита, что свидетельствует о прочном положении аргона в кристаллической решетке слюд, а следовательно, и о пригодности их для определения абсолютного возраста аргоновым методом (фиг. 80—82).

По данным Рейнольдса (Reynolds, 1957), производившего экспериментальное исследование диффузии аргона в лепидолите и микроклин-пертите, коэффициент диффузии в слюде меньше, чем в полевом шпате. В то же время он отмечает, что аргон в лепидолите представлен двумя компонентами, из которых одна выделяется легко, при температуре, превышающей  $400^\circ$ , а выделение другой происходит в интервале  $600-900^\circ$ . Учитывая особенности методики, примененной Рейнольдсом (предварительный прогрев образцов в вакууме в течение 20—24 час. при температуре  $270^\circ$ , а затем прокаливание в течение 48 час. при фиксированной температуре), можно считать, что его данные не противоречат результатам, полученным Герлингом для других слюд.

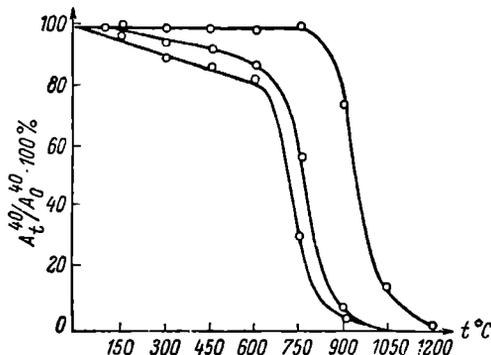
Ряд работ Амирханова и других (1958в, 1958 д, 1959а, 1959б, 1959в, 1960) также посвящен вопросам исследования механизма выделения аргона из слюд. При этом особое внимание уделялось выяснению природы этого процесса. Авторами исследован, в частности, вопрос равномерности распределения  $A^{40}$  в монокристаллах мусковита, биотита и флогопита. С этой целью определялось содержание аргона в пробах, взятых из центральной части монокристалла и у его краев. В одном случае (мусковит) разницы не наблюдалось, в двух случаях (мусковит) занижение содержания аргона у края кристалла по сравнению с количеством его, определенным для середины кристалла, составило 5—10%, в двух случаях (биотит и флогопит) — 18—31% и, наконец, в одном случае (биотит) — 90%. К сожалению, для измеренных содержаний аргона не указаны величины погрешности их определения, кроме того, определение аргона не сопровождалось определением калия в соответствующих пробах. В связи с этим остается неясным, не объясняется ли, хотя бы частично, это расхождение колебаниями в количественном содержании калия в различных частях крупных монокристаллов слюд. На основе этих экспериментов авторы считают, что постоянная диффузии  $A^{40}$  в слюде, по-видимому, анизотропна и имеет большую величину в плоскости спайности. Поэтому, пренебрегая диффузионным потоком, перпендикулярным плоскостям спайности, они получают следующее уравнение накопления  $A^{40}$  в круглой пластинке слюды радиуса  $r$  с учетом диффузии:

$$\frac{\partial A^{40}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 A^{40}}{\partial r^2} + D \frac{1}{r} + \lambda_K K_0^{40} e^{-\lambda t},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии  $A^{40}$ .

Решение этого уравнения и его анализ приводят авторов к выводу, что характер распределения концентраций  $A^{40}$  в об-

разце не зависит от возраста последнего, а определяется исключительно конфигурацией и размерами образца и отношением  $D/\lambda$ . При изменении размеров образцов (например, при измельчении) равновесная концентрация радиогенного аргона будет меняться медленно, но при увеличении значения самого коэффициента  $D$  (в частности, при нагреве) термическая устойчивость радиогенного аргона, т. е. количество его, сохраняющееся при данной температуре, будет определяться степенью размельченности образца. Эти соображения явились основа-



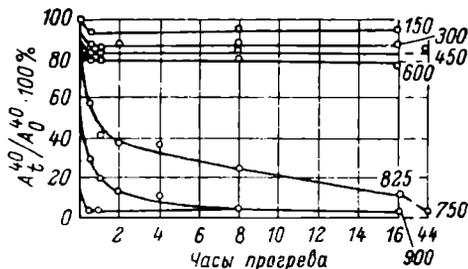
Фиг. 83. Зависимость остаточного количества радиогенного аргона во флогопите от температуры предварительного прогрева (8 час.) и степени дисперсности.

нием для постановки авторами экспериментов по определению термической устойчивости радиогенного аргона в слюдах. Определение содержания аргона в предварительно прогретых в течение 8 час. фракциях флогопита и биотита с размерами частиц 1—3, 0.05—0.1 и  $< 0.05$  мм показало наличие во фракциях флогопита 0.05—0.1 и 0.05 мм довольно значительных низкотемпературных потерь аргона ( $\sim 20\%$ ) в интервале температур 150—600°, а у биотита — потерь примерно того же порядка только во фракции  $< 0.05$  мм (фиг. 83).

Однако, поскольку более длительный нагрев (44 часа) мелкой фракции флогопита при 450° не дал разницы в содержании аргона в пробе по сравнению с образцом, прогретым при той же температуре в течение 8 час., авторы приходят к выводу об отсутствии в слюдах ощутимой объемной диффузии, так как в случае наличия последней содержание аргона должно бы экспоненциально убывать во времени. Следуя соображениям, высказанным ранее Ноддаком и Цейтлером (Noddack, Zeit-

гер, 1956) в связи с вопросом о диффузии в калиевых полевых шпатах, авторы приходят к выводу о поверхностном, десорбционном характере выделения аргона из измельченных слюд при температурах ниже  $600^\circ$ . Эта мысль подверглась дальнейшему развитию Амирхановым и другими (1959г) в работе, посвященной исследованию закономерностей выделения радиогенного аргона при различных температурах из флогопита.

На приводимом графике (фиг. 84) отчетливо различаются два типа кривых. Первый тип ( $150-600^\circ$ ) характеризуется



Фиг. 84. Зависимость выделения аргона из флогопита от времени прогрева при различных температурах.

тем, что выделение аргона происходит здесь лишь в течение первых 30 мин. прогрева, а затем остаточное количество его остается постоянным. Этот тип кривых интерпретируется авторами как протекающая с весьма значительной скоростью десорбция аргона, описываемая изотермой Лангмюра.

Формула Лангмюра применима лишь при условии равновесия. Поэтому справедливость ее применения для данного случая вызывает сомнение. Однако следует отметить, что экспериментальные кривые выделения аргона совпадают с теоретическими кривыми, построенными по формуле Лангмюра (Амирханов и др., 1960).

Для кривых второго типа ( $750-900^\circ$ ) содержание аргона уменьшается непрерывно, приближаясь к весьма малому остаточному значению (3—4% от общего содержания). В этом случае диффузия описывается уравнением вида

$$\bar{A}^{40} = A_0 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{(\nu_0^m)^2} \cdot e^{-\left(\frac{\nu_0^m}{r_0}\right)^2 t}. \quad (65)$$

При этом  $\bar{A}^{40}$  — среднее содержание радиогенного аргона в круглой слюдяной пластинке радиуса  $r_0$  при данной тем-

пературе;  $A_0$  — содержание радиогенного аргона в слюде до прогрева;  $\mu_0^m$  —  $m$ -й корень Бесселевой функции нулевого порядка первого рода;  $D$  — постоянная диффузии при данной температуре;  $t$  — время прогрева.

По первому приближению уравнения (65) определялось  $D$

$$D = - \frac{1}{\left(\frac{\mu_0^m}{r_0}\right)^2} \cdot \frac{\Delta(\ln \bar{A}_1^{40})}{\Delta t}. \quad (66)$$

Вычисление значения коэффициента диффузии для  $725^\circ$  ( $1.2 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек.) и  $825^\circ$  ( $3.8 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек.) на основании

зависимости  $D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$  (см. выше) позволило авторам установить значение энергии активации  $E$  для флогопита, которое оказалось равным 35 000 кал./г-атом.

Для температуры в  $273^\circ$  коэффициент диффузии оказывается равным  $10^{-31}$  см<sup>2</sup>/сек., в связи с чем авторы утверждают, что даже при радиусе слюдяной пластинки в 1  $\mu$  диффузия должна отсутствовать. В этой связи остается неясным, чем объясняется краевой эффект потери аргона монокристаллами слюд в том случае, если он действительно является большим и не зависящим от вторичных процессов изменения самого минерала, поскольку, учитывая совершенную спайность слюд, влияние дополнительных обнаженных граней кристалла на количество десорбируемого аргона вряд ли может оказаться сколько-нибудь значительным.

Особый интерес представляют результаты экспериментальной работы Овчинникова с сотрудниками (1959), посвященной вопросу сохранности радиогенного аргона в гидротермально измененных биотитах. Результаты этой работы приведены в табл. 90 (Овчинников и др., 1959).

Из этих данных следует, что значительное изменение химического состава, строения и свойств биотита, обусловленное различной степенью его гидратации, не оказывает влияния на сохранность аргона. Биотит и его в различной степени гидратированные разновидности одинаково сохраняют весь радиогенный аргон. Отсюда авторы приходят к выводу, что, во-первых, радиогенный аргон остается в решетке слюд на месте калия, из которого он образуется а, во-вторых, при образовании гидрослюд возникают смешанно-слоистые структуры (чередование биотита, гидробиотита и вермикулита), обуславливающие сохранение ненарушенной структуры тех слоев, в которых сохраняется не замещенный оксонием калий.

Т а б л и ц а 90

Содержание аргона, калия и воды в слюдах Булдымского месторождения

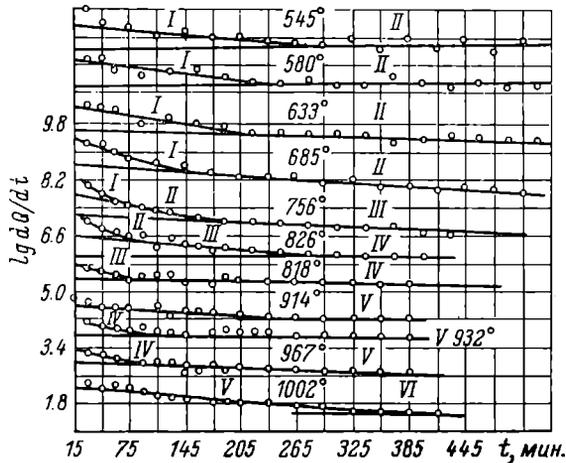
Вода, %	Калий, %	Аргон, $1 \cdot 10^{-8}$ г/г	$A^{40}/K^{40}$	Отклонения $A^{40}, K^{40}$ от среднего, %
3.18	8.24	18.99	0.0188	1.5
3.40	7.70	17.07	0.0181	2.3
10.08	5.08	11.33	0.0188	1.5
12.10	4.80	10.22	0.0181	2.3
13.76	4.26	9.37	0.0188	1.5
		Среднее .	0.0185	

С другой стороны, исследование кинетики выделения аргона из неизмененного биотита и гидробиотита показало, что хотя температура начала выделения аргона из обоих образцов почти одинакова ( $500-550^\circ$ ), но в гидрослюде основная масса аргона теряется значительно легче, чем в неизмененном биотите (при температуре меньшей  $700^\circ$  потеря аргона в гидробиотите составила 80%, а в биотите лишь несколько более 10%). Поэтому авторы считают, что значение энергии активации выделения аргона не может служить мерилем его сохранности в слюдах.

Перейдем к рассмотрению экспериментальных работ, посвященных кинетике выделения аргона из полевых шпатов. В первых работах Герлинга (1955а, 1955б) было показано, что при нагревании микроклина выделение из него аргона начинается с  $400^\circ$ . При  $600^\circ$  количество выделившегося аргона составило около 5% от общего его содержания в минерале, при  $800^\circ-12\%$  и при  $1000^\circ$  — около 25%. Полное выделение аргона наступает при  $1250^\circ$ . При этом Герлинг пришел к выводу о нахождении в микроклине аргона по крайней мере двух состояний: легко выделяемая его часть (до  $800^\circ$ ) диффундирует по нарушениям кристаллической решетке, связанным с пертитизацией микроклина, а выделение остального аргона связано уже с диффузией сквозь саму кристаллическую решетку минерала. Впоследствии Герлинг и Морозова (1958) определили энергию активации выделения аргона из микроклин-пертита (в интервале  $500-1000^\circ$ ), используя для этой цели описанную выше методику (фиг. 85).

В этом интервале ими было установлено наличие пяти «положений» аргона со следующими значениями теплот диф-

фузии: 15 000, 26 000, 42 000, 99 000, 130 000 кал./г-атом аргона. При этом количество легко выделяемого аргона первых трех «положений» составляет около 20% от общего его количества, тогда как на долю легко выделяемого аргона в слюдах приходится всего 2—3%. Авторы в данной работе вновь подчеркивают, что выделение аргона первых трех «положений» является следствием пертитизации микроклина, обусловившей



Фиг. 85. Зависимость выделения аргона от времени прогрева при различных температурах для микроклин-пертита.

образование большой внутренней поверхности, облегчающей диффузию аргона, тогда как диффузия аргона по ненарушенной решетке микроклина очень затруднена, с чем и связано чрезвычайно высокое значение соответствующих энергий активации — 99 000 и 130 000 кал./г-атом аргона. Отсюда они сделали вывод, что радиогенный аргон, характеризующийся малыми значениями теплот диффузии, легко может быть потерян микроклинами, поэтому микроклин практически мало пригоден для возрастных определений.

Ноддак и Цейтлер (Noddack, Zeitler, 1956) изучили диффузию аргона в ортоклазе в том же интервале температур (от 500 до 1000°) при различной продолжительности нагрева для фракций в 0.3 и 1.0 мм (для зерен в 1 мм — от 1 до 8 час., а для зерен в 0.3 мм — от 2 до 82 час.). Оказалось, что при температурах, превышающих 515°, уже в первые минуты нагрева выделяется измеримое количество аргона.

При этом кривые выделения аргона, построенные для различной продолжительности нагрева при постоянной температуре, в случае чистой диффузии должны были бы удовлетворять уравнению типа

$$m = \mu + (M - \mu)(1 - e^{-KZ}),$$

где  $m$  — количество аргона, выделившегося за время  $Z$ ,  $M$  — общее количество аргона и  $K$  — константа.

Однако оказалось, что при постоянной температуре значение  $K$  уменьшается с течением времени, а при различных температурах наблюдается его экспоненциальный рост в зависимости от  $T$ . Таким образом,  $K$  находится в функциональной зависимости от  $Z$  и  $T$ . Помимо этого, у зерен большой величины отдача аргона оказалась большей (примерно в 1.3 раза), а при чистой диффузии соотношение должно было быть обратным. Наконец, после прокаливания среди зерен ортоклаза, сохранивших первоначальный размер, установлено наличие возрастающего с температурой количества меньших по размеру зерен и пыли.

Все это приводит авторов к выводу о десорбционном характере выделения аргона из минерала при его нагреве, сопровождающегося увеличением количества свободных поверхностей. Что же касается потерь аргона полевыми шпатами в течение геологического времени, то авторы увязывают их с появлением в полевых шпатах многочисленных поверхностей раздела с нарушениями кристаллической решетки (вростки альбита, серицитизация, частичная каолинизация и т. д.), способствующих миграции аргона и концентрации его у этих нарушений.

Рейнольдс (Reynolds, 1957), который, по-видимому, не был знаком с результатами работ Герлинга (1955а, 1955б) и Ноддака и Цейтлера (Noddack, Zeitler, 1956), также изучал кинетику выделения аргона из микроклина. Исследованию подверглась только мелкая фракция полевого шпата (100—150 меш). Образцы тренировались в вакууме при температуре 391, 508, 602 и 900°. Кривая выделения радиогенного аргона приведена на фиг. 86.

Влияние различной продолжительности прогрева на отдачу минералом аргона не изучалось. Для определения коэффициента диффузии аргона использована простейшая модель изотропной сферической диффузии с нулевой концентрацией аргона на поверхности

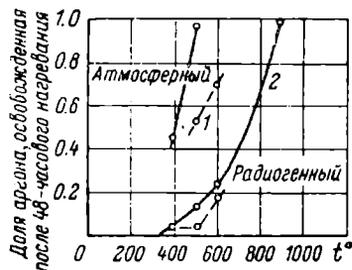
$$f = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}},$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $a$  — радиус сферы;  $t$  — время,  $D$  — коэффициент диффузии.

Исходя из плавного характера кривой выделения аргона из полевого шпата, автор допускает наличие в нем только одного вида аргона и, экстраполируя кривую в область низких температур, получает нижний предел для коэффициента диффузии порядка  $10^{-19}$  см<sup>2</sup>/сек. Из выводов автора следует, что диффузионные потери в полевых шпатах должны возрастать по мере увеличения возраста полевых шпатов, достигая примерно 35% для минералов с возрастом в 2000 млн лет.

Как мы увидим ниже, фактические данные противоречат этому выводу. Поскольку микроклин-пертит состоит из сростков альбита и микроклина, допущение в минерале чистой диффузии подразумевает переход части аргона и в альбитовые вроски. Исходя из того, что тонкая фракция исследовавшегося Рейнольдсом полевого шпата оказалась значительно богаче натрием и соответственно беднее калием, чем грубая фракция, автор предпринял попытку обнаружения в альбите наличия диффундировавшего в него аргона. Действительно, если такого явления нет, то отношения  $A^{40}/K^{40}$  в обеих фракциях должны быть равны, а большая величина этого отношения во фракции, богатой натрием, свидетельствует о присутствии диффундировавшего в альбит аргона. Однако вывод автора, хотя и сопровождаемый оговорками о наличии в альбитовой фазе микроклина такого аргона, неубедителен, поскольку полученная разница не выходит за пределы погрешности измерений.

Гентнер и Клей (Gentner, Kley, 1957) произвели определение содержания аргона в различных по величине зерна фракциях анортоклаза (от 200 до 1  $\mu$ ), ортоклаза (от 7 мм до 5  $\mu$ ) и микроклина (от 3 мм до 5  $\mu$ ), исходя из предположения, что в случае наличия диффузии аргона в калиевых полевых шпатах должна происходить его концентрация в местах нарушений кристаллической решетки, которые будут обнажаться в тем большем количестве, чем большей будет степень дисперсности образцов, в которых определяется содержание аргона.



Фиг. 86. Зависимость выделения аргона от времени прогрева при различных температурах для микроклин-пертита.

1 — слюда; 2 — полевой шпат.

Полученные этими данные для фракций, меньших 100  $\mu$ , приведены на фиг. 87—89.

На диаграмме нанесены, помимо экспериментальных кривых, также и расчетные кривые, построенные в предположении,

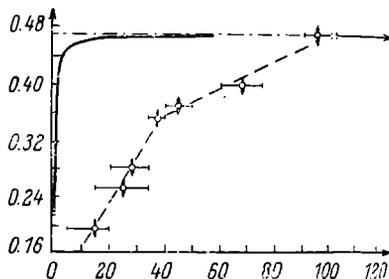
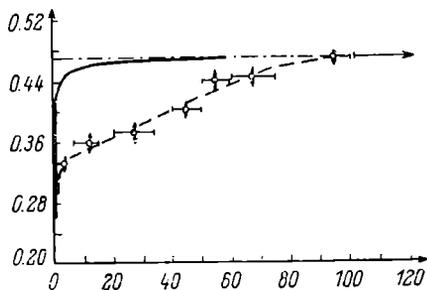
что аргон равномерно распределен в кристалле и при измельчении последнего теряются лишь те его атомы, которые располагаются на вновь образовавшихся поверхностях. Резкое отклонение расчетных кривых от экспериментальных объясняется тем, что внутренние поверхности и границы зерен являются действительными местами концентрации диффундирующего аргона. У микроклина и анортклаза потери

Фиг. 87. Результаты определения содержания аргона в микроклине в зависимости от величины зерен.

аргона при величине зерна в 5  $\mu$  доходят до 30%. Это означает, что по меньшей мере 30% всего аргона находится не в тех узлах кристаллической решетки, где он образовался в результате *K*-захвата, а благодаря объемной диффузии произошло его перемещение к границам зерен или внутренним поверхностям. При измельчении образца эти атомы аргона выделились и не могли быть измерены. У ортоклаза потери аргона оказались примерно на 50% большими, нежели у микроклина и анортклаза. Авторы объясняют это наличием у ортоклаза двух хорошо выраженных систем спайности, тогда как микроклин обладает лишь одной такой плоскостью.

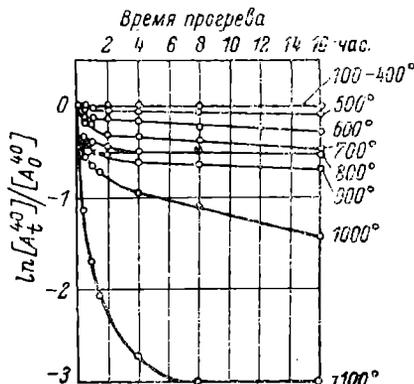
Амирханов и другие (1959б) исследовали кинетику выделения аргона на двух образцах докембрийского полевого шпата (фракции 0.053—0.104 мм), прогревавшихся при определенных температурах в течение различного времени.

В случае чистой диффузии кривые выделения аргона должны были монотонно увеличивать свой наклон по мере роста



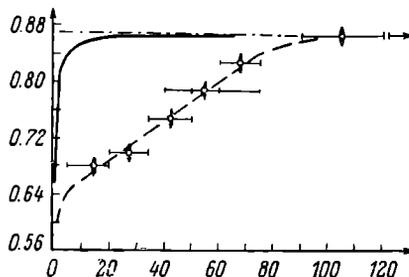
Фиг. 88. Результаты определения содержания аргона в анортклазе в зависимости от величины зерна.

температуры, однако, как явствует из фиг. 90, кривые прогрева при 800 и 1100° имеют значительные горизонтальные участки. Измельчение образца до пудрообразного состояния и прогревание его при тех же 800 и 1100° (данные нанесены крестиками на диаграмму) показали, что горизонтальный участок при этом удлиняется в сторону ординат. Отсюда авторы заключают, что существование этого горизонтального участка обусловлено не размерами зерна, а структурными особенностями полевого шпата. Процессы, протекающие при 800 и 1100°, истолковываются ими как быстро затухающая диффузия, исчерпывающая содержание  $A^{40}$  в определенной фазе минерала, характеризующейся присущими ей значениями энергии активации и коэффициента диффузии.



Фиг. 90. Зависимость выделения аргона из полевого шпата ( $K=9.84\%$ ,  $A=0.94\%$ ) от времени прогрева при различных температурах.

иные данные (фиг. 91): в интервале температур 100—200° выделения аргона не наблюдается, а при 400° некоторое его количество ( $\sim 6\%$ ) выделяется почти мгновенно. Эта потеря аргона происходит за счет процессов типа десорбции или капиллярной диффузии с малой энергией активации («нуле-



Фиг. 89. Результаты определения содержания аргона в ортоклазе в зависимости от величины зерна.

Для первого образца полевого шпата (фиг. 91) ими выделяются три фазы. В первой фазе содержание аргона соответствует его количеству ( $\sim 38\%$ ), выделившемуся до 800° ( $E_{cp} = 33\,600$  кал./г-атом аргона,  $D_{273} = 7.4 \cdot 10^{-30}$  см<sup>2</sup>/сек.), а во второй фазе — аргону ( $\sim 57\%$ ), выделившемуся в интервале температур 900—1100° ( $E_{cp} = 98\,000$  кал./г-атом аргона,  $D_{273} = 1.3 \cdot 10^{-72}$  см<sup>2</sup>/сек.); к третьей фазе относится аргон, выделяющийся после 1100° ( $\sim 5\%$ ).

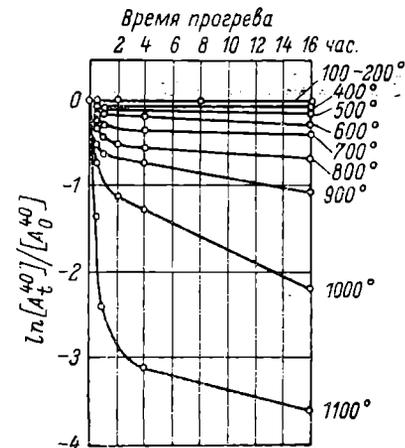
Для второго образца авторами получены несколько

вая фаза»). Аналогично первому образцу авторы выделяют три фазы: первую, с содержанием  $21\%$  всего аргона в интервале температур  $500\text{--}650^\circ$  ( $E = 36\,600$  кал./г-атом аргона,  $D_{273} = 4.1 \cdot 10^{-31}$  см<sup>2</sup>/сек.), вторую ( $\sim 66\%$ ) — от  $700$  до  $1050^\circ$  ( $E_{\text{ср}} = 39\,000$  кал./г-атом аргона,  $D_{273} = 3.4 \cdot 10^{-35}$  см<sup>2</sup>/сек.) и третью — свыше  $1050^\circ$  ( $\sim 7\%$ ).

Различие в числе и характере фаз у обоих образцов авторы считают возможным увязать с различным соотношением в них калиево-полевошпатовых и альбитовых компонентов.

Исходя из полученных значений коэффициента диффузии, они делают вывод, что потери аргона полевыми шпатами не могут быть обусловлены диффузией, а происходят только за счет процессов выделения из «нулевой фазы».

Этот вывод использован в другой работе Амирханова и других (1958а), где предлагается обрабатывать полевые шпаты раствором нитрата таллия в специальной стальной бомбе под давлением, соответствующим температуре  $450^\circ$ , с целью извлечения из них «избыточного» калия «нулевой фазы»

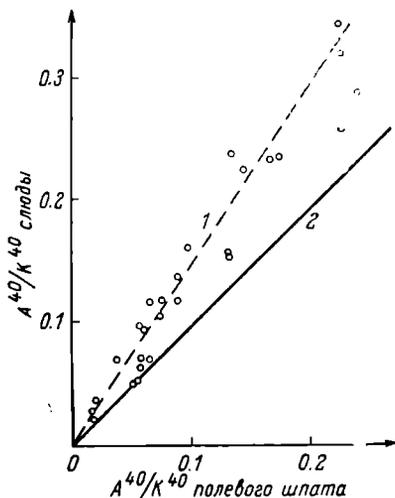


Фиг. 91. Зависимость выделения аргона из полевого шпата ( $K=9.84\%$ ,  $A=2.82\%$ ) от времени прогрева при различных температурах.

(соответствующего потерявшему аргону) и последующего расчета возраста по «исправленному» количеству калия. Вместе с тем известны не столь уж редкие случаи, когда калиевые полевые шпаты не теряют аргона. И если в таких полевых шпатах калий будет частично замещаться таллием, а удаление  $A^{40}$  в соответствующем количестве не будет происходить, то рекомендации авторов окажутся неправильными. Тем не менее сама идея «исправления» образцов для определения их возраста аргоновым методом представляет большой интерес и заслуживает дальнейшей разработки.

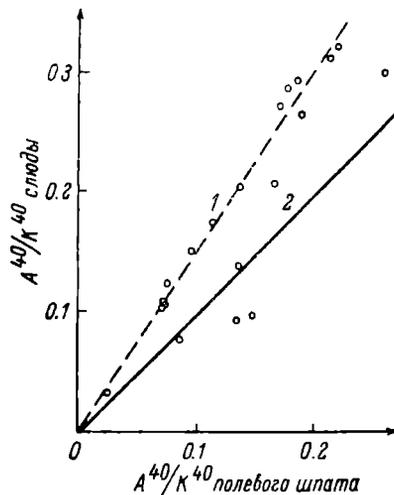
Теперь перейдем к рассмотрению расхождений, получаемых при параллельном измерении возраста когенетических слюд и полевых шпатов. Как уже указывалось выше, такое расхождение было впервые констатировано Герлингом для докембрийских пегматитов Балтийского щита. В дальнейшем оно

отмечалось неоднократно, причем в отношении возможности установления определенной количественной зависимости между арговым возрастом слюд и когенетичных им полевых шпатов мнения исследователей расходятся. Так, в частности, Вассербург (Wasserburg, 1954), считая, что такая зависимость имеется при вычислении возраста по полевым шпатам, принимает отношение разветвления  $\lambda_K/\lambda_{3-} = 0.085$ , пытаясь при-



Фиг. 92. Диаграмма отношений  $A^{40}/K^{40}$  для пар слюда — полевой шпат из пегматитов.

1 — 35%-я потеря аргона в полевых шпатах; 2 —  $\frac{A^{40}/K^{40} \text{ слюды}}{A^{40}/K^{40} \text{ полевого шпата}} = 1$ .



Фиг. 93. Диаграмма отношения  $A^{40}/K^{40}$  для пар слюда — полевой шпат из гранитов и гранито-гнейсов.

1 — 35%-я потеря аргона в полевых шпатах; 2 —  $\frac{A^{40}/K^{40} \text{ слюды}}{A^{40}/K^{40} \text{ полевого шпата}} = 1$ .

вести таким образом в согласие эти цифры с возрастными данными, получаемыми по слюдам. В то же время, по данным Везерилла и других (Wetherill et al., 1955), более молодые образцы полевых шпатов теряют больше аргона, нежели древние. Калл и Керр (Kulp, Carr, 1957) приходят к выводу, что потеря аргона полевыми шпатами возрастает с их возрастом.

Рубинштейн (1959а, 1959б) отмечает, что степень «омоложения» калиевых и калинатровых полевых шпатов интрузивных пород, по-видимому, не зависит или очень слабо зависит от их возраста, поскольку в широком возрастном диапазоне (от 2600 до 240 млн лет) наблюдается, в сущности, одинаковая картина: «омоложение» полевого шпата составляет обычно от 10 до 40% возраста когенетичной с ним слюды. Наконец,

Таблица 91

Сравнение отношений  $A^{40}/K^{40}$  в слюдах и полевых шпатах  
(Goldich, Baadsgaard, Nier, 1957)

Порода	Минерал	К, %	$A^{40}/K^{40}$	Возраст, млн лет	
				A-K *	Rb-Sr **
Гранито-гнейс, Рио-де-Жанейро, Бразилия.	Биотит . . . . .	7.11	0.0310	490	—
	Полевой шпат . . . . .	11.4	0.0251	405	—
Гранит, Меллен, Висконсин.	Биотит . . . . .	4.80	0.0778	1050	—
	Полевой шпат . . . . .	10.6	0.0835	1100	—
Гранит, Уопака, Висконсин.	Биотит . . . . .	5.34	0.125	1480	—
	Полевой шпат . . . . .	10.5	0.0717	980	—
Гранит, Бэббит, Миннесота.	Биотит . . . . .	3.50	0.0928	1200	—
	Полевой шпат . . . . .	4.13	0.133	1540	—
Гранит, Пирц, Миннесота.	Биотит . . . . .	6.96	0.138	1580	—
	Полевой шпат . . . . .	10.2	0.135	1560	—
Гранит, оз. Сноубэнк, Миннесота.	Биотит . . . . .	7.00	0.0926	1230	—
	Полевой шпат . . . . .	7.45	0.146	1650	—
Гранит, Роквилл, Миннесота.	Биотит . . . . .	6.24	0.152	1690	1650
	Полевой шпат . . . . .	9.08	0.0944	1210	—
Гранит, Сен Клод, Миннесота.	Биотит . . . . .	5.04	0.176	1870	1840
	Полевой шпат . . . . .	10.6	0.112	1370	—
Гранит, Альберта, Канада.	Биотит . . . . .	7.33	0.204	2030	—
	Полевой шпат . . . . .	0.92	0.135	1550	—
Гранит, Мильбэнк, Южная Дакота.	Биотит . . . . .	6.33	0.209	2070	—
	Полевой шпат . . . . .	9.79	0.165	1780	—
Гранит, Северная Эли, Миннесота.	Биотит . . . . .	2.29	0.266	2380	—
	Полевой шпат . . . . .	5.96	0.189	1950	—
Гранит, Эко, Миннесота.	Биотит . . . . .	6.18	0.272	2410	—
	Полевой шпат . . . . .	11.1	0.169	1810	—
Гранит, Сакред Хирт, Миннесота.	Биотит . . . . .	5.42	0.289	2500	—
	Полевой шпат . . . . .	6.95	0.176	1870	—
Гранит, Сакред Хирт, Миннесота.	Биотит . . . . .	5.67	0.295	2530	2350
	Полевой шпат . . . . .	1.87	0.184	1910	—
Пегматит, Кинмаунт, Миннесота.	Биотит . . . . .	6.42	0.292	2510	—
	Полевой шпат . . . . .	10.6	0.239	2240	—

\* Константы  $K^{40} \lambda_K = 0.557 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}$ ;  $\lambda_B = 4.72 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}$ .\*\* Константы  $Rb^{87} \lambda_B = 1.39 \cdot 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$ .

Таблица 91 (продолжение)

Порода	Минерал	К, %	$A^{40}/K^{40}$	Возраст, млн лет	
				A—K *	Rb—Sr **
Гранито-гнейс, Мортон, Миннесота.	Биотит . . . . .	5.45	0.299	2550	—
	Полевой шпат . . . . .	6.49	0.237	2230	—
Гнейс, Риджели, Миннесота.	Биотит . . . . .	6.18	0.314	2620	—
	Полевой шпат . . . . .	10.7	0.212	2090	—
Гнейс, Мортон, Миннесота.	Биотит . . . . .	6.76	0.324	2650	—
	Полевой шпат . . . . .	7.68	0.219	2140	—

Голдич и другие (Goldich et al., 1957), подчеркивая, что в литературе приводятся обычно данные о возрастах слюд и полевых шпатах, взятых из пегматитов, приводит наряду с отношениями  $A^{40}/K^{40}$  по пегматитам, заимствованными в основном из ранее опубликованных работ (фиг. 92), также и результаты проведенных ими измерений этих отношений для полевых шпатов и слюд, извлеченных из гранитов и гранито-гнейсов (фиг. 92—93, табл. 91). Как явствует из приведенных выше диаграмм, обладающих в общем одинаковым характером, в подавляющем большинстве случаев (41 из 47) наблюдается «омоложение» полевых шпатов, причем большинство точек тяготеет к линии, соответствующей 35%-й потере аргона полевыми шпатами. В двух случаях имеет место «омоложение» слюд, объясняемое авторами позднейшей хлоритизацией биотита, а в четырех случаях значения отношений  $A^{40}/K^{40}$  для полевых шпатов и слюд практически совпадают.

Охарактеризованные выше результаты экспериментальных исследований кинетики выделения аргона из полевых шпатов и слюд не дают достаточных оснований для однозначного решения вопроса о причинах частичной потери аргона полевыми шпатами и хорошей сохранности его в слюдах. Действительно, если считать, что эта потеря связана с диффузией или десорбцией аргона, то она не может быть большой и независимой от возраста самой породы. При допущении же высокотемпературного прогрева значительную потерю аргона должны испытывать и слюды, что, как правило, не наблюдается.

С другой стороны, нельзя не учитывать отдельные, хотя пока и немногочисленные случаи, когда возрастные данные, полученные по полевым шпатам, оказываются в удовлетворительном согласии с цифрами для слюд. Помимо примеров, при-

веденных в работе Голдича, Бэдсгаарда и Нира, необходимо в этой связи указать на цифры, полученные Рейнольдсом (Reynolds, 1957). Во всех этих случаях мы имеем дело со сравнительно молодыми образованиями. Основываясь на этих ображениях, можно считать (Рубинштейн, 1959а, 1959б), что потери аргона калиевыми полевыми шпатами интрузивных пород должны являться следствием специфических для полевых шпатов процессов, протекающих по крайней мере в течение большей части времени их существования. Таким процессом является в первую очередь моноклинно-триклинная инверсия калиевых полевых шпатов, хорошо изученная Лавесом, Мак-Кензи, Гольдсмитом и др. По-видимому, именно перестройкой кристаллической решетки следует объяснить появление в калиевых полевых шпатах нескольких «положений» аргона, обладающих различными значениями энергии активации. Аналогичная перестройка кристаллической решетки, обусловленная изменением температурных условий, наблюдается и у плагиоклазов, так что и в этом случае может иметь место потеря аргона. Некоторым подтверждением этого вывода могут служить данные, опубликованные Фолинсби и другими (Folinsbee et al., 1956).

Наряду с моноклинно-триклинной инверсией определенную роль в потере аргона калиевыми полевыми шпатами должны играть такие процессы, как образование в них пертитовых выделений альбита и обратный процесс — гомогенизация, которые сопровождаются перераспределением калия и натрия и изменением в расположении алюминия и кремния в решетке. Известно, что эти процессы могут протекать в некоторых случаях при сравнительно низкой температуре и, следовательно, проявляться неоднократно в течение времени существования породы в зависимости от ее термодинамической истории.

Что же касается случаев хорошей сохранности аргона в полевых шпатах, то, исходя из изложенных выше положений, они находят свое объяснение в сравнительно быстром охлаждении породы и достижении ее полевошпатовыми компонентами устойчивого состояния кристаллической решетки за сравнительно короткий срок при отсутствии последующих значительных нарушений термодинамических условий существования породы. В этой связи можно ожидать, что калиевые полевые шпаты эффузивных пород, не претерпевших после своего образования воздействия факторов метаморфизма и значительных нарушений термического режима породы, окажутся в состоянии лучше удерживать аргон.

Этот вопрос, так же как и вопрос о влиянии структурных особенностей и состава различных калинатриевых полевых шпатов на величину потерь аргона, подлежит специальному изучению.

Таким образом, исходя из изложенного следует считать, что при определении абсолютного возраста магматических и метаморфических пород аргоновым методом слюды дают значительно более надежные значения возраста, чем полевые шпаты. Из этого, однако, отнюдь не следует, что слюды во всех случаях сохраняют полностью радиогенный аргон; при значительном последующем прогреве или в результате каких-либо вторичных процессов (гидратация, хлоритизация и т. д.) возможна потеря части радиогенного аргона также и слюдами, подлежащая в каждом отдельном случае тщательному изучению.

Однако при всех обстоятельствах аргон удерживается в кристаллической решетке слюд очень прочно.

Следует отметить, что предположения о наличии в некоторых слюдах «избыточного» аргона магматического происхождения, по-видимому, лишены основания (Damon, Kulp, 1957). Вместе с тем в метаморфических породах отнюдь не исключена возможность нахождения слюд и полевых шпатов, сохранивших «реликтовый» аргон.

С другой стороны, из того обстоятельства, что полевые шпаты сравнительно легко теряют часть радиогенного аргона отнюдь не вытекает их непригодность для целей геохронологии, так как определение абсолютного возраста полевошпатовых фракций пород дает возможность установить минимальные значения возраста соответствующих магматических образований.

### Сильвин и глауконит

Попытки абсолютной датировки осадочных пород аргоновым методом с помощью аутигенных минералов предпринимались с 1950 г. (Gentner et al., 1953, 1954). Для нижнеолигоценового сильвина месторождения Буггинген (ГДР) и шахты Анна (Франция) было получено явно заниженное значение возраста в  $21 \pm 3$  млн лет (Gentner et al., 1953). В то же время авторы обратили внимание на связь между степенью сохранности радиогенного аргона в сильвине и размерами кристаллов последнего; пробы из крупнокристаллических пластов месторождения показали большое содержание аргона. Отсюда они пришли к выводу, что потери аргона в сильвине обусловлены объемной диффузией, коэффициент которой  $D$ , по их расчетам, составляет  $1.5 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/сек. Впоследствии с целью проверки этого метода определялся возраст того же сильвина гелиевым

методом (Gentner et al., 1954), причем потери гелия оказались значительно больше, чем аргона, и в еще большей мере зависящими от размеров кристаллов сильвина.

Результаты определений возраста аргоновым и гелиевым методами удается согласовать, если исходить из следующих положений: 1) коэффициент диффузии у гелия больше, чем у аргона; 2) они равным образом экспоненциально зависят от температуры; 3) температура в течение времени существования сильвина линейно уменьшилась примерно на  $30^\circ$  до современного ее значения ( $40^\circ$ ). Возраст сильвина получился при этом равным 25 млн лет, причем коэффициент диффузии аргона изменился в соответствии с постепенным уменьшением температуры с  $5 \cdot 10^{-18}$  до  $5 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек.

Выводы Гентнера и других в отношении характера диффузии аргона в сильвине подверглись критическому анализу в работе Кертиса и Рейнольдса (Curtis, Reynolds, 1958). Последние, основываясь на сравнительно хорошо изученном механизме диффузии ионов щелочных металлов в щелочно-галлоидных кристаллах, отмечают, что значение коэффициента диффузии иона  $K^+$  в сильвине при температуре в  $40^\circ$  ( $4 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек.) весьма близко к значению коэффициента диффузии аргона для той же температуры, полученному Гентнером и другими ( $5 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек.). Однако имеются достаточные основания считать механизм диффузии аргона в сильвине отличным от механизма диффузии в нем иона калия; поскольку атомный радиус аргона значительно больше атомного радиуса калия (приближаясь по своей величине к ионному радиусу хлора), а для диффузии аргона по вакансиям Cl требуется преодоление высокого энергетического барьера (6 эв), то наиболее естественным для него механизмом диффузии является диффузия по парным вакансиям  $[K^+|Cl^-]$ . Так как число этих вакансий мало по сравнению с вакансиями типа  $K^+$ , то коэффициент диффузии аргона должен быть меньшим, нежели коэффициент диффузии иона  $K^+$ .

Что же касается зависимости коэффициентов диффузии гелия и аргона в сильвине от температуры, то авторы подчеркивают, что механизм диффузии атомов гелия, значительно меньших по размерам, нежели атомы аргона, может существенно отличаться от механизма диффузии последних, и что выводы Гентнера и других приложимы, строго говоря, только к гелию; потери же аргона могут быть объяснены, если допустить, что коэффициент диффузии в пределах  $70-40^\circ$  С не зависит от температуры, а варьирует в отдельных образцах в зависимости от плотности соответствующих вакансий в их решетке.

При этом значение коэффициента диффузии аргона  $D = 1.5 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/сек., полученное для сильвинов Буггингена и Эльзаса, авторам представляется слишком большим, поскольку оно должно быть меньше значения коэффициента для иона калия.

Кертис и Рейнольдс предприняли попытку определить коэффициент диффузии аргона в сильвине иным путем. Они взяли геологически точно датированный образец и сопоставили его возраст, определенный аргоновым методом, с соответствующими данными геохронологической шкалы Холмса. Используя полученную Липсоном (Lipson, 1956) для девонского сильвина цифру в 285 млн лет, авторы принимают возрастное значение в 325 млн лет за соответствующее полной сохранности аргона в минерале, рассчитав на этом основании значение коэффициента диффузии аргона в сильвине, оказавшееся несколько меньшим, нежели  $3 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек.

В этой связи следует заметить, что последние данные, касающиеся необходимости внесения существенных изменений в шкалу Холмса в отношении ее «удревнения», приводят к заключению, что значение коэффициента диффузии, полученное таким путем, должно оказаться еще меньшим. Теоретические положения о характере диффузии аргона в сильвине, высказанные Кертисом и Рейнольдсом, подверглись частично экспериментальной проверке в работе Амирханова и др. (1959в). Для двух образцов сильвинов ими было произведено измерение коэффициента диффузии радиогенного аргона и ее энергии активации, а также электропроводности в диапазоне частот от 50 кгц до 20 мгц. Для одного из образцов сильвина оказалось, что диффузия аргона происходит в интервале от 300 до 500°, но при 500° весь аргон выделяется из минерала в течение первого часа прогрева. Энергия активации в этом температурном интервале варьирует от 37 000 до 47 000 кал./моль. Что же касается второго образца, то он показал наличие низкотемпературных потерь аргона при 300°, обусловленных, по мнению авторов, десорбцией, связанной с его мозаичной структурой.

В интервале 400—500° энергия активации у него оказалась той же, что и у первого образца, но при более высокой температуре (500—600°) ее значение снижается, что противоречит теории тепловой активации и свидетельствует об изменении в этом температурном интервале механизма диффузии аргона.

Не останавливаясь в деталях на способах и результатах измерения авторами электропроводности сильвина, отметим только, что ими показано, что диффузия аргона имеет место

в обоих образцах в зоне примесной проводимости, а в одном из них в зоне собственной проводимости, при этом энергия активации диффузии больше энергии активации электропроводности при одних и тех же температурах. Из этого следует, что механизм диффузии радиогенного аргона не тождественен механизму ни примесной, ни собственной ионной проводимости сильвинов. В этой связи авторы считают возможным признать правильным предположение Кертиса и Рейнольдса о миграции радиогенного аргона по парным вакансиям типа  $[K^+|Cl^-]$ .

Поскольку переход из зоны примесной проводимости сильвина в зону его собственной проводимости сопровождается скачкообразным изменением постоянной диффузии, авторы объясняют это изменение диссоциацией парных вакансий с последующим образованием дефектов типа Шоттки. Исходя из значения коэффициента диффузии радиогенного аргона при  $400^\circ$  в  $6 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/сек. и энергии активации 47 000 кал./моль, авторы рассчитывали значение коэффициента диффузии для температуры  $300^\circ$  К, оказавшееся равным  $10^{-30}$  см<sup>2</sup>/сек. Столь малое значение коэффициента диффузии свидетельствует о том, что при низких температурах сохранность радиогенного аргона в сильвине должна быть хорошей. В то же время, как уже указывалось выше, кристаллы сильвина, как правило, теряют часть аргона за время своего существования, причем величина этой потери различна в пределах одного и того же месторождения (Gentner et al., 1953). По-видимому, наиболее естественно связать это явление с процессами последующей перекристаллизации, столь обычными для соляных месторождений. Таким образом, получаемые по сильвинам значения возраста могут быть практически использованы лишь как значение верхнего предела времени их образования.

На основании положительных данных, полученных при определении абсолютного возраста слюд аргоновым методом, Рубинштейн (1955, 1957) высказал предположение, что широко распространенный аутигенный минерал — глауконит — в структурном отношении весьма близкий к слюдам, может быть использован для целей абсолютной датировки осадочных пород. Проверка этого предположения на глауконитах показала возможность применения глауконитов для определения возраста аргоновым методом. Данные определения возраста глауконитов показали, что в весьма широком диапазоне — от кембрия до нижнего миоцена включительно — полученные многочисленные цифры находятся в общем в удовлетворительном согласии со шкалой Холмса.

В то же время Амирханов и другие (1957б) указывают, что из 45 образцов глауконита, для которых ими измерялся воз-

раст, результаты только 26 измерений показали полное соответствие с геологическим положением соответствующих образцов, в 8 случаях наблюдалось «омоложение» глауконита, т. е. потеря части радиогенного аргона, а в 11 образцах вообще не был обнаружен радиогенный аргон. В работе Липсона (Lipson, 1956) фигурируют данные по 11 глауконитам (в том числе третичного возраста), при этом автор отмечает некоторое занижение возраста у образцов, взятых из зоны выветривания и лучшую сохранность радиогенного аргона в глауконитах кернов буровых скважин. Одновременно в образцах, загрязненных примесью более древних терригенных компонент, наблюдалось «удревнение». Наконец, в работе Полевой и других (1960) приводятся данные о возрасте глауконита из Верхнего протерозоя Русской платформы (Сердобский комплекс) — 730—755 млн лет.

В связи с обнаружением потери аргона глауконитами Амирханов и другие (1958д) исследовали вопрос о сохранности аргона в двух образцах глауконита в зависимости от его предварительного прогрева при различных температурах и пришли к выводу, что глауконит уже при  $100^{\circ}$  в условиях 8 или 10 час. прогрева теряет около 20% радиогенного аргона, тогда как при  $500^{\circ}$  происходит полное его выделение. Низкотемпературную потерю аргона упомянутые авторы увязали с выделением из глауконитов адсорбированной воды, а полное его выделение — с потерей глауконитами конституционной воды.

В работе Казакова и Полевой (1958) отмечается, что выделение аргона из глауконита начинается с  $300^{\circ}$ , достигает максимума при  $400^{\circ}$  и заканчивается полностью в интервале  $500$ — $650^{\circ}$ .

В отличие от Амирханова и других Рубинштейн и другие (1959) показали, что в условиях 8-часового прогрева при температурах в  $150$  и  $300^{\circ}$  глауконит сколько-нибудь значительной потери аргона, превышающей погрешности измерений, не испытывает; начиная с  $400^{\circ}$  потери аргона становятся заметными, при  $500^{\circ}$  он теряет порядка 70% аргона, а при  $600^{\circ}$  — практически весь аргон. В работе отмечается также, что прогрев глауконита при  $500^{\circ}$  в течение 40 час. в отношении выделения аргона эквивалентен прогреву его в течение 8 час. при температуре  $600^{\circ}$ .

Совершенно недостаточно изучен вопрос о сохранности калия в глауконитах. С одной стороны, имеются данные о сравнительно легкой замещаемости калия в глауконите таллием (Grüner, 1935), интерпретируемые как показатель возможности сравнительно легкой потери калия этим минералом в течение геологического времени, с другой стороны, 24-часовое кипяче-

ние глауконита в растворе, соответствующем по составу и концентрации морской воде, не позволило установить выщелачивание из него калия (Рубинштейн и др., 1959).

В заключение следует отметить, что при всей перспективности глауконита в качестве материала для целей абсолютной геохронологии ряд важных методических вопросов, связанных с особенностями его использования, еще не является разрешенным. В связи с этим к получаемым по глауконитам цифрам следует относиться пока с некоторой осторожностью. Что касается других калийсодержащих аутигенных осадочных минералов, в частности гидрослюд, то изучение их в качестве объекта геохронологических исследований находится еще в начальной стадии.

### Магматические и метаморфические породы

На начальной стадии развития аргонного метода получило широкое развитие определение возраста по породам в целом. Однако сравнение данных для слюдяных и полевошпатовых фракций интрузивных пород показало широкое распространение потерь аргона полевыми шпатами, в связи с чем стало очевидным, что значения возраста, получаемые для валовых проб интрузивных пород, представляют в большинстве случаев верхний предел возраста. Последний оказывается тем ближе к истинному возрасту породы, чем большее количество калия в породе находится в кристаллической решетке слюды. Тем не менее во многих случаях определения возраста по породам представляют интерес, особенно при отсутствии возможности определения возраста по слюдам. В большинстве случаев расхождения между цифрами возраста, получаемыми по породе в целом и по фракциям слюды, не превышают 30%. Результаты многочисленных определений возраста, произведенных по породам в целом, приводятся в работах Полевой (Полевая и др., 1955; Полевая, 1957), Афанасьева (1957, 1958), Старика и других (1955в, 1958г) и ряда других исследователей.

Примерно так же обстоит дело и с эффузивными породами, поскольку извлечение из них фракции слюды представляет большие трудности. Некоторые цифры, полученные для эффузивных пород Кавказа, приведены ниже (Рубинштейн, 1958) (табл. 92).

Из данных этой таблицы следует, что и для валовых проб эффузивных пород цифры абсолютного возраста в большинстве случаев следует интерпретировать как значение верхнего предела их истинного геологического возраста.

При определении возраста метаморфических горных пород необходимо иметь в виду, что значения возраста, получаемые

Таблица 92

Возраст некоторых эффузивных пород Кавказа по данным аргонового метода (Рубинштейн, 1958)

Порода	Возраст по геологическим данным	K, %	A, мм <sup>3</sup> /г	A <sup>10</sup> /K <sup>10</sup>	Возраст, млн лет*
Кварц-порфир, Северный Кавказ, р. Худес.	Посленижнепалеозойский-допермский (карбонный)	4.12	0.035	0.0124	210
Кварц-порфир, Дзигульский массив, бассейн р. Квирила.	Посленижнепалеозойский-доюрский (верхнепалеозойский)	3.12	0.020	0.0094	160
Кварц-порфир, Дзигульский массив, р. Сатихе-Хеви.	То же . . . . .	3.73	0.028	0.0110	190
	Верхний палеозой .	2.95	0.023	0.0114	195
Витрокластический туф, Храмский массив.	Пермь . . . . .	2.30	0.017	0.0108	185
Палеотрахиандезит, Северный Кавказ, р. Даут.	Кимеридж . . . . .	5.49	0.028	0.0075	130
Трахит, Западная Грузия, г. Хвамли.	Турон . . . . .	4.39	0.017	0.0057	100
Фонолит, Западная Грузия, с. Ахалбедисеули.					

\*  $\lambda_K = 5.57 \cdot 10^{-11}$  год<sup>-1</sup>;  $\lambda_{Ar} = 4.72 \cdot 10^{-10}$  год<sup>-1</sup>.

для минеральных новообразований, в частности слюд этих пород, соответствуют обычно времени проявления самого метаморфизма.

Естественно, что и в этом случае потеря части аргона калиевыми полевыми шпатами влияет на величины цифр возраста, получаемых по породе в целом. В ряде случаев требуется, однако, более сложная интерпретация полученных цифр возраста, связанная с проведением тщательного анализа геологических условий формирования породы и возможностью наличия в ней более древних калийсодержащих компонент, сохранивших реликтовый аргон.

Ниже приведены некоторые данные по определению абсолютного возраста нижнепалеозойских метаморфических пород Тянь-Шаня (Крылов, Силин, 1958).

Рассматривая результаты определения возраста метаморфических пород, приведенные в табл. 93, можно считать, что

аргоновый метод позволяет успешно устанавливать время метаморфизма осадочных толщ данного участка земной коры.

Т а б л и ц а 93

## Возраст метаморфических пород Тянь-Шаня (Крылов, Салин, 1958)

Место взятия пробы	Порода	K, %	$\lambda_{\text{K}} \cdot 10^{-11}$ см <sup>2</sup> /г	Возраст, млн лет*
Хребет Тер-скей-Ала-Тау.	Сборная проба . . . . .	2.0	3.44	380
Джеты-Огуз. {	Биотитовый гнейс . . . . .	2.09	2.31	355
	Полевоспатово-биотитовый гнейс . . . . .	3.60	5.94	370
Джука.	Кварцево-биотитовый роговик . . . . .	3.07	4.67	340
Борскаун.	То же . . . . .	4.34	7.51	385
Корагуджур.	Биотитовый гнейс . . . . .	4.26	5.42	290
Сары-Булак. {	Известково-сланцевый сланец . . . . .	1.83	2.65	325
	Роговик . . . . .	3.10	5.45	390
Кильденсу.	Слюдистый сланец . . . . .	2.39	3.64	340
Миннуш.	То же . . . . .	2.60	4.04	350
Ачик-Таш.	Полевоспатово-биотитовый гнейс . . . . .	4.71	6.98	330
Бай-Дула.	Роговик . . . . .	1.34	1.88	315
Атба.	Хлоритовый сланец. {	1.85	2.27	280
		1.37	1.76	295

\*  $\lambda_{\text{K}} = 6.02 \cdot 10^{-11}$  год<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\text{R}} = 4.9 \cdot 10^{-10}$  год<sup>-1</sup>.

## Определение возраста галек, песчаников, глин

Определение возраста пород аргоновым методом было применено Крыловым и Силиным (1960) для определения возраста исходного материала обломочных пород в палеогеографических целях.

В табл. 94 приведены результаты определения возраста для галек различного происхождения, двух главных разновидностей гранитов хребта Терскей Ала-Тау.

Как видно из таблицы, гальки серых порфировидных гранитов хорошо сохраняют аргон-калиевое отношение. Гальки красных аляскитовых гранитов в большинстве случаев показывают несколько заниженный возраст (на 15—20%), что связано, по-видимому, как с меньшей устойчивостью гранитов этого типа к агентам выветривания, так и с большой ролью в их составе калишпатовых компонент.

Таблица 94

**Возраст галек каледонских гранитов Тянь-Шаня  
(Крылов, Силин, 1960)**

Размер, см	Тип отложений	Место взятия	K, %	$A_{40}^{39}r \cdot 10^{-4}$	Возраст, млн лет
<b>Граниты серые порфиroidные (340 млн лет)</b>					
3—6	Озерные . . . . .	Тоссор . . . . .	3.80	6.18	360
4—8	Речные . . . . .	Барскаун . . . . .	2.40	3.85	355
3—8	» . . . . .	Тоссор . . . . .	3.21	4.62	325
20	Ледниковые . . . . .	Барскаун . . . . .	3.86	6.17	355
50	» . . . . .	Джаргалан . . . . .	3.73	5.73	345
30	» . . . . .	» . . . . .	3.64	4.93	310
5—10	Конгломерат Q . . . . .	Барскаун . . . . .	3.03	4.46	330
1—3	Конгломерат Tg . . . . .	Джаты-Огуз . . . . .	3.18	4.52	320
5	Конгломерат C . . . . .	Чу . . . . .	1.38	2.23	355
<b>Граниты красные аляскитовые (340 млн лет)</b>					
3—5	Речные . . . . .	Джаты-Огуз . . . . .	3.65	6.42	275
3—8	Озерные . . . . .	Кайсара . . . . .	4.00	6.03	340
5—7	Конгломерат . . . . .	Джаты-Огуз . . . . .	4.01	5.09	290
3—5	Конгломерат . . . . .	» . . . . .	3.23	3.72	265

В табл. 95 приведены результаты определения возраста песков и песчаников каледонских гранитоидов Тянь-Шаня.

Из таблицы видно, что многие образцы показывают возраст, близкий или полностью совпадающий с возрастом каледонских гранитоидов (370—330 млн лет).

Следует отметить хорошее совпадение возраста сборных проб кайнозойских и карбоновых песчаников с возрастом каледонских гранитоидов. Следовательно, в среднем для этих типов пород аргон-калиевое отношение сохраняется.

Аналогичные результаты получены и для аркозовых песков южной Карелии (табл. 96).

Необходимо особо отметить результаты измерений, свидетельствующие о большой стабильности аргон-калиевого отношения даже в мельчайших фракциях глил, приведенные в табл. 97 и 98.

Таким образом, аргон-калиевое отношение существенно не изменяется в продуктах разрушения гранитоидов: гальках, аркозовых песках и глинах. Естественно возникает вопрос о стабильности этого отношения на различных этапах выветривания и транспортировки продуктов разрушения.

Таблица 95

## Пески и песчаники Тянь-Шаня (Крылов, Силин, 1960)

Место взятия проб	Порода	К, %	$A, \text{см}^3/\text{г} \cdot 10^{-4}$	Возраст, млн лет
Джеты-Огуз.	} Песок речной.	4.00	4.60	270
Барскаун.		2.78	4.24	340
Тоссор.		3.40	5.21	340
Иссык-Куль, Курамду.	} Песок озерный (1—0.2 мм)	4.56	5.99	300
То же.		3.21	4.37	310
Иссык-Куль, Барскаун.	} Песок озерный (1—2 мм)	3.51	5.29	335
То же.		2.83	4.72	370
Иссык-Куль, Барскаун.	} Песчаники Q . . . . .	4.43	7.52	375
Сборная проба Терской Ала-Тау.		} Песчаники Кг.	2.98	5.03
Сборная проба Центрального Тянь-Шаня.	2.89		4.21	330
Сборная проба Джаргалан.	} Песчаники Тг.	3.01	3.61	280
Джаргалан (штуф I).		3.18	5.10	355
» (штуф II).		2.30	2.58	255
» (штуф III).		2.15	2.89	305
Агулак.	Алевропелит Тг . . . . .	1.45	2.2	340
Джаргалан.	Песчаник I <sub>1</sub> . . . . .	1.59	2.36	330
»	Песчаник I <sub>1</sub> . . . . .	2.12	3.17	335
Джеты-Огуз.	Гравелит I <sub>1</sub> . . . . .	0.61	0.95	350
Сборная проба Центрального Тянь-Шаня.	Песчаник С . . . . .	1.89	2.79	330
Джаргалан.	} Песчаник С.	3.53	5.30	335
»		2.09	2.63	320
»		2.59	4.01	345
Джеты-Огуз.	} Песчаник С.	1.53	1.89	280
»		2.09	2.61	285
»		1.69	2.40	320
Боамское ущелье.	} Песчаник С.	3.67	4.95	305
		3.28	4.32	300
		1.89	2.79	330
		1.91	2.48	295
		1.73	2.90	370
Каракиче.		2.97	5.17	380
Агулак.				
Кызыл-Суек.				

Таблица 96  
Арковые пески южной Карелии (Крылов, Силин, 1960)

Место взятия	Порода	К, %	A, см <sup>3</sup> /г · 10 <sup>-5</sup>	Возраст, млн лет
Питкеранта. Зеленогорск. Комарово. Устье Невы. » »	Гранит рапакиви . . . . .	4.30	3.86	1450
	} Песок ледниковый. {	3.40	2.9	1400
		2.5	2.2	1430
	Песок прибрежный . . . . .	2.34	1.82	1310
	То же (0.5—2 мм) . . . . .	2.48	1.95	1320

Таблица 97  
Отношение A<sup>40</sup>/K<sup>40</sup> в некоторых глинах Тянь-Шаня  
(Крылов, Силин, 1960)

№ образца	Место взятия	Порода	К, %	A, см <sup>3</sup> /г · 10 <sup>-5</sup>	Возраст, млн лет*
1	Джаргалан.	} Глина серая I <sub>1</sub> . {	3.67	4.73	295
2	»		3.05	3.81	285
3	»		3.62	5.50	340
4	Согуты.		1.74	2.70	350
5	»		1.66	2.66	355
6	»	} Глина желтая I <sub>1</sub> . {	1.87	2.86	340
7	Минкуш.		2.97	4.96	325
8	Барскаун.		Глина современная.	2.68	3.70

\*  $\lambda_K = 6.02 \cdot 10^{-11}$  год<sup>-1</sup>;  $\lambda_{g-} = 4.9 \cdot 10^{-10}$  год<sup>-1</sup>.

Таблица 98  
Отношение A<sup>40</sup>/K<sup>40</sup> в различных фракциях глины (Крылов,  
Силин, 1960)

Порода	Фракция	К, %	A, см <sup>3</sup> /г · 10 <sup>-5</sup>	Возраст, млн лет*
Глина (обр. № 7 предыдущей таб- лицы). {	Монолит	2.97	4.26	325
	>0.002 мм	2.70	4.03	335
	<0.002 мм	3.05	4.52	330

\*  $\lambda_K = 6.02 \cdot 10^{-11}$  год<sup>-1</sup>;  $\lambda_{g-} = 4.9 \cdot 10^{-10}$  год<sup>-1</sup>.

Таблица 99

## Возраст гранита и продуктов его выветривания

№ образ-ца	Порода	Размер частиц	K, %	A, см <sup>3</sup> /г · 10 <sup>-5</sup>	Возраст, млн лет
Серые порфировидные граниты района р. Барскаун					
1	Гранит монолитный . . . . .	—	3.01	4.82	355
2	» » . . . . .	—	3.43	5.09	330
3	Гранит сильно выветрелый . . . . .	—	3.56	4.94	310
4	Делювий (дресва) . . . . .	1—5 см	3.0	3.03	235
5	» (песок) . . . . .	3—10 мм	2.91	3.15	250
6	» (мелкий песок) . . . . .	0.3—0.5 мм	2.43	3.34	310
7	Речной песок . . . . .	0.3—0.5 мм	2.78	4.24	340
8	Речная галька . . . . .	4—8 см	2.40	3.85	355
9	Ледниковая галька . . . . .	20 см	3.86	6.17	355

В качестве иллюстрации Крылов и Силин (1960) рассматривают случай разрушения гранитов (табл. 99). Образцы были отобраны в долине р. Барскаун, прорезающей однородные каледонские граниты, в связи с чем можно считать, что прослеживаются различные этапы миграции одних и тех же пород.

В случае ясно выраженного выветривания гранит теряет около 10% аргона. Гранитный делювий, представленный обломками сильно выветрелых гранитов, теряет от 10 до 30% аргона. В наиболее крупной фракции делювия потери аргона наибольшие.

Приведенные данные авторы объясняют с помощью теории «блокового» строения кристаллов полевых шпатов, считая, что элементарные блоки являются цельными и стойкими микрокристаллами полевых шпатов, которые сохраняют в себе радиогенный аргон. Потеря же аргона на первых ступенях выветривания, вероятно, связана с начальным этапом распада кристалла на элементарные блоки.

Рассмотрение результатов определения возраста пород аргоновым методом показывает, что этот метод относительно прост, доступен и может быть широко применен для практических целей. Определение возраста по слодам, как правило, позволяет получить значение, близкое к истинному. Менее надежным является определение возраста по полевым шпатам

и породам. Попытки некоторых авторов при определении возраста полевых шпатов аргоновым методом вводить поправки на происходящие потери аргона являются недостаточно обоснованными, так как эти потери в различных образцах колеблются в широких пределах. Определение возраста по глауконитам, вероятно, во многих случаях явится достаточно надежным, но необходимы дальнейшие экспериментальные исследования в этом направлении.

---

---

---

## Глава IV

### СТРОНЦИЕВЫЙ МЕТОД

#### § 1. ОСНОВЫ МЕТОДА

Определение абсолютного геологического возраста стронциевым методом основано на накоплении  $\text{Sr}^{87}$ , образующегося в минералах при распаде  $\text{Rb}^{87}$



Радиоактивность рубидия была обнаружена Томсоном (Thomson, 1905) и подтверждена Кэмпбеллом и Вудом (Campbell, Wood, 1906). Позднее было установлено (Hemmendinger, Smythe, 1937; Hahn et al., 1937; Mattauch, 1937), что излучение рубидия принадлежит изотопу  $\text{Rb}^{87}$ . Гольдшмидт, Хан и Валлинг (Goldschmidt, 1937; Hahn, Walling, 1938) предложили использовать радиоактивный распад рубидия для определения геологического возраста. Возможность такого использования была доказана Ханом и другими (Hahn et al., 1937) и Маттаухом (Mattauch, 1937), выделившими стронций из древнего лепидолита и определившими его изотопный состав. Определение периода полураспада  $\text{Rb}^{87}$  производилось как по накоплению радиогенного стронция в рубидийсодержащих минералах известного возраста, так и по непосредственному определению активности рубидия. Значения, полученные различными авторами для периода полураспада  $\text{Rb}^{87}$ , приведены в табл. 100.

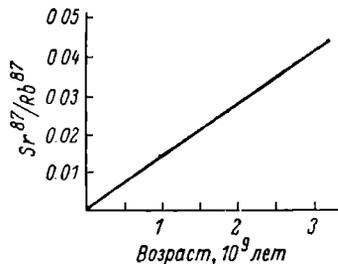
До последнего времени при определении возраста стронциевым методом использовались значения периода полураспада  $\text{Rb}^{87}$  от  $5.8 \cdot 10^{10}$  до  $6.4 \cdot 10^{10}$  лет. Однако сравнение возрастов, полученных различными методами, показало, что наиболее вероятным является значение  $T_{\text{Rb}^{87}} = 5.0 \cdot 10^{10}$  лет и  $\lambda_{\text{Rb}^{87}} = 1.39 \cdot 10^{-11}$  лет<sup>-1</sup> (Wetherill et al., 1956a; Aldrich et al., 1956c). Это значение было подтверждено и прямыми измерениями константы распада  $\text{Rb}^{87}$ .

Т а б л и ц а 100

Определение периода полураспада Rb<sup>87</sup>

Автор	T · 10 <sup>6</sup> лет
Hahn, Rothenbach, 1919 . . . . .	7.5
Mühlhoff, 1930 . . . . .	12.0
Orbain, 1931 . . . . .	4.4
Strassmann, Walling, 1938 . . . . .	6.3
Chaundhury, 1942 . . . . .	7.5
Eklund, 1946 . . . . .	5.8
Haxel et al., 1948 . . . . .	6.0
Curran et al., 1952 . . . . .	6.15
Lewis, 1952 . . . . .	5.9
Bähnisch et al., 1952 . . . . .	4.8
McGregor, Wiedenbeck, 1952 . . . . .	6.4
McGregor, Wiedenbeck, 1954 . . . . .	6.2
Flinta, Eklund, 1954 . . . . .	6.1
Bähnisch, 1955 . . . . .	4.3
Fritze, Strassman, 1956 . . . . .	4.6
Wetherill et al. 1956b; Aldrich et al., 1956b	5.0
Aldrich et al., 1956b . . . . .	4.9
Libby, 1957 . . . . .	4.88
Aldrich, Wetherill, 1958 . . . . .	4.85

Большая величина периода полураспада Rb<sup>87</sup> дает возможность определять возраст древних пород и минералов стронциевым методом. Пределы применимости зависят не только от величины периода полураспада, но и от чувствительности метода определения радиогенного стронция. Относительное накопление радиогенного Sr<sup>87</sup> по отношению к содержанию Rb<sup>87</sup> в зависимости от возраста минерала показано на фиг. 94. Содержание радиогенного стронция даже в самых древних образцах значительно меньше содержания Rb<sup>87</sup>. Поэтому для вычислений возраста по стронциевому методу можно использовать упрощенную формулу

Фиг. 94. Зависимость отношения Sr<sup>87</sup>/Rb<sup>87</sup> от возраста минерала.

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\text{процентное содержание радиогенного Sr}^{87}}{\text{процентное содержание Rb}^{87}} \quad (67)$$

или при  $\lambda = 1.39 \cdot 10^{-11}$  лет<sup>-1</sup>

$$t = 7.20 \cdot 10^{10} \cdot \frac{\text{процентное содержание радиогенного Sr}^{87}}{\text{процентное содержание Rb}^{87}}. \quad (68)$$

Стронциевый метод определения геологического возраста имеет ряд преимуществ по сравнению со свинцовым и аргоновым методами, так как распад рубидия происходит по простой схеме и дочерний изотоп принадлежит нелетучему элементу, что значительно уменьшает вероятность его потери минералом в течение геологического времени.

### Геохимическая характеристика рубидия и стронция

Распространенность рубидия в земной коре и его распределение определяют возможность применения стронциевого метода к различным породам и минералам.

Содержание рубидия в земной коре, по данным Гольдшмидта, равно  $3.1 \cdot 10^{-4}$  г/г (Goldschmidt, 1954). Близкое значение —  $3.5 \cdot 10^{-4}$  г/г — было получено Аренсом и другими (Ahrens et al., 1952). Однако в дальнейшем было показано (Herzog, Pinson, 1955), что спектрохимические определения, на которых были основаны приведенные выше значения, являются ошибочными и в настоящее время распространенность рубидия в изверженных породах оценивается в  $1.2 \cdot 10^{-4}$  г/г (Horstmann, 1957). Близкое к этому значение можно получить, исходя из данных Аренса по отношению калия к рубидию в изверженных породах, равному 240, с поправкой на ошибку спектрохимического определения. По данным Хорстмана, отношение  $K/Rb = 270$ . Так как распространенность калия равна 2.6%, то содержание рубидия из отношения  $K/Rb = 240$  будет равно  $1.1 \cdot 10^{-4}$  г/г.

Рубидий относится к числу рассеянных элементов. Минералы, в которых рубидий является основной составной частью, неизвестны. Близость химических свойств рубидия и калия и их ионных радиусов определяют тесную ассоциацию этих двух элементов в земной коре.

Рубидий замещает калий в калиевых минералах, причем, согласно геохимическому правилу Гольдшмидта, рубидий, имеющий больший ионный радиус, концентрируется по сравнению с калием в минералах более поздней стадии дифференциации (Nockolds, Mitchell, 1948). Наибольшая концентрация рубидия наблюдается в пегматитах, особенно в тех калиевых минералах, которые характерны для поздней стадии дифференциации пегматитового процесса (Ahrens, 1949; Боровик-Романова и др., 1958). Содержание рубидия в лепидолитах достигает 3% (Аренс, 1952; Berggren, 1940; Stevens, 1938).

Меньшие содержания рубидия наблюдаются в пегматитовых микроклинах 0.1—2.8% (Боровик-Романова и др., 1958; Аренс, 1952; Боровик-Романова, Калита, 1957), мусковитах, биотитах (0.01—2%) (Боровик-Романова и др., 1958; Аренс, 1952), амазонитах (Толмачев, Филиппов, 1935), цезиевых бериллах и поллците (Боровик-Романова, Соседко, 1958; Ahrens, 1947a).

Приводим следующее среднее содержание рубидия в различных изверженных породах (Horstmann, 1957):

Граниты . . . . .	$1.7 \cdot 10^{-4}$ г/г
Сиениты . . . . .	$1.1 \cdot 10^{-4}$
Диориты . . . . .	$1.1 \cdot 10^{-4}$
Габбро . . . . .	$0.3 \cdot 10^{-4}$
Ультраосновные породы .	$0.1 \cdot 10^{-4}$

Распределение рубидия в некоторых породообразующих минералах, по данным Нокколдс и Митчелл (Nockolds, Mitchell, 1948), приведено в табл. 101. Как видно из этих данных, распределение рубидия неоднородно и наибольшее его содержание наблюдается в биотитах.

Таблица 101

Распределение рубидия и стронция в породообразующих минералах (данные приведены в мкг/г)

Порода	Порода в целом		Роговая обманка		Биотит		Мусковит		Кальцевый полевой шпат		Плагиоклаз	
	Sr	Rb	Sr	Rb	Sr	Rb	Sr	Rb	Sr	Rb	Sr	Rb
Тоналит . . . . .	2000	150	200	30	80	1000	—	—	2000	60	3000	10
Гранодиорит . . . . .	3000	250	150	*	100	1500	—	—	2000	140	3000	*
Гранит (адамеллит)	1500	400	—	—	50	2500	—	—	1000	600	1500	200
	1200	500	—	—	70	1000	30	150	1500	200	2000	200
Пироксеново-слюдяной диорит . . . . .	1200	150	—	—	100	1000	—	—	—	—	—	—
Гранодиорит . . . . .	1500	300	80	*	80	1500	—	—	2000	400	—	—
Диорит-порфир . . . . .	2500	300	50	*	70	2000	—	—	2000	600	—	—

\* Содержание элемента ниже чувствительности определения.

Осадочные породы содержат около  $1.1 \cdot 10^{-4}$  г/г рубидия, причем наблюдается накопление рубидия в глинистых осадках, в которых рубидий преимущественно находится в адсорбированном состоянии (Horstmann, 1957; Гольдшмидт, 1938; Толмачев, Филиппов, 1936). Содержание рубидия в морской воде составляет 121 мкг/л (Smales, Webster, 1957).

Распространенность рубидия в хондритах в среднем меньше  $5 \cdot 10^{-6}$  г/г (табл. 102). Изотопный состав рубидия:  $\text{Rb}^{85}$  — 72.15%;  $\text{Rb}^{86}$  — 27.85%.

Определение абсолютного возраста стронциевым методом требует, кроме большого содержания в образцах рубидия, еще и отсутствия значительного количества стронция нерадиоогенного происхождения. Изотопный состав «обычного» стронция следующий (Nier, 1938b):

$$\begin{array}{ll} \text{Sr}^{84} - 0.56\%; & \text{Sr}^{87} - 7.02\%; \\ \text{Sr}^{86} - 9.86\%; & \text{Sr}^{88} - 82.56\%. \end{array}$$

Кроме образовавшегося изотопа  $\text{Sr}^{87}$ , за время существования минерала в последнем может содержаться  $\text{Sr}^{87}$ , захваченный при кристаллизации, при большом относительном количестве которого точное определение радиоогенного  $\text{Sr}^{87}$  становится невозможным.

Среднее содержание стронция в земной коре до настоящего времени с достаточной достоверностью не установлено. Наиболее вероятным является значение в  $4.5 \cdot 10^{-4}$  г/г, полученное Турекьяном и Калпом (Turekian, Kulp, 1946) на основании большого количества спектрохимических анализов и с применением метода изотопного разбавления для определения содержания стронция в стандартных пробах.

Стронций, как и рубидий, являясь типичным литофильным элементом, отличается от рубидия меньшим ионным радиусом и вдвое большим зарядом иона. В отличие от рубидия наибольшее содержание стронция наблюдается в основных породах и снижается в кислых породах (Noll, 1934; Брей, 1952; Вагер, Митчел, 1952).

Распространенность стронция в изверженных породах, по данным Турекьяна и Калпа:

	Стронций
Базальты . . . . .	$4.65 \cdot 10^{-4}$ г/г
Граниты в зависимости от содержания кальция:	
0.1—1.0% . . . . .	$1.0 \cdot 10^{-4}$
1.0—5.0% . . . . .	$4.4 \cdot 10^{-4}$

Содержание стронция и рубидия в метеоритах и тектитах см. в табл. 102.

Хотя стронция в земной коре значительно больше, чем рубидия, высокое отношение  $\text{Rb}/\text{Sr}$  наблюдается не только в калиевых минералах из пегматитов, в которых содержание стронция в основном определяется радиоактивным распадом рубидия,

Таблица 102

## Содержание рубидия и стронция в метеоритах и тектитах

Образец	Метод анализа	Rb, $\mu\text{г/г}$	Sr, $\mu\text{г/г}$	Sr/Rb	Автор				
Хондриты:	Возгонка и пламенная фотометрия.	}	}	}	}				
Вагонда . . . .						4.0	—	—	Edwards, Urey, 1955.
Ауссон, Джир- генти . . . .						5.2	—	—	
Ошанек, Холь- брук . . . .						4.8	—	—	
Форест Сити . .						5.8	—	—	
Баррата . . . .						6.0	—	—	
Форест Сити . .	Изотопное разбавле- ние.	}	}	}	}				
Хоумстид . . . .						4.0	11.9	3.0	Herzog, Pinson, 1956b.
Ахондриты:						4.3	12.1	2.8	
Пасамонте . .						0.50	94.7	189	Schumacher, 1956b. Webster et al., 1957.
Джонстаун . .	0.105	2.07	19.7						
Тектиты:	—	}	}	}	}				
Среднее . . . .						118	153	1.3	Pinson et al., 1958a.

но и в биотите, выделенном из пород. Распределение стронция между породообразующими минералами показано в табл. 101 и 103, составленных по данным Брея (1952).

Эти данные, а также данные других авторов (Hurley et al., 1957; Aldrich et al., 1958) показывают, что биотиты, а иногда и мусковиты из гранитов могут применяться для определения возраста стронциевым методом, так как добавка нерадиогенного стронция сравнительно мала.

Исходя из содержания рубидия и стронция в земной коре ( $1.2 \cdot 10^{-4}$  и  $4.5 \cdot 10^{-4}$  г/г), можно рассчитать количество стронция, образовавшееся из  $\text{Rb}^{87}$  после отвердевания земной коры. Если принять возраст земной коры в  $3 \cdot 10^9$  лет, то  $3 \cdot 10^9$  лет назад относительная распространенность  $\text{Rb}^{87}$  была 28.7%. В настоящее время содержание  $\text{Rb}^{87}$  равно  $33.7 \cdot 10^{-6}$  г/г, а в момент отвердевания земной коры содержание  $\text{Rb}^{87}$  равнялось  $35.1 \cdot 10^{-6}$  г/г, т. е. за  $3 \cdot 10^9$  лет содержание  $\text{Rb}^{87}$  уменьшилось на  $1.4 \cdot 10^{-6}$  г/г и соответственно этому содержание  $\text{Sr}^{87}$  увеличилось на  $1.4 \cdot 10^{-6}$  г/г. Это соответствует 0.31% от содержания стронция в земной коре. Однако в минералах, содержащих рубидий, содержание радиогенного стронция может

Т а б л и ц а 103

## Содержание стронция в минералах из гранитов

Порода	Содержание стронция в минеральных фракциях, %			
	кальцевый полевой шпат	плаггиоклаз	мусковит	биотит
Гранит, Боудлер Крик:				
материнская порода . . . . .	0.087	0.066	0.063	0.058
пегматит . . . . .	0.044	—	0.0055	0.0032
Гранит, Оверленд:				
материнская порода . . . . .	0.13	0.045	0.0098	0.0079
пегматит . . . . .	0.128	—	0.009	0.0056
Гранит, Силвер Плум:				
материнская порода . . . . .	0.081	0.120	0.015	0.0095
пегматит . . . . .	0.061	—	0.0066	—

превышать 99%. Аренс, используя данные по анализу на рубидий, произвел, исходя из вероятного абсолютного возраста, вычисления содержания радиогенного стронция в различных минералах (Ahrens, 1948a). Он пришел к выводу, что относительное содержание радиогенного стронция в таких минералах, как лепидолит, биотит, мусковит и микроклин из пегматитов, амазонит, а также в некоторых гранитах, должно быть значительным по сравнению с общим содержанием стронция. Выводы Аренса в настоящее время подтверждены многочисленными прямыми определениями изотопного состава стронция.

Вопрос о постоянстве отношений стабильных изотопов  $Sr^{84}/Sr^{88}$ ,  $Sr^{86}/Sr^{88}$  также представляет интерес в связи с геохимией изотопов стронция. На основании анализов изотопного состава стронция из биотитов, полевых шпатов и целестинов Герцог и другие (Herzog et al., 1953) пришли к выводу о довольно значительных колебаниях в изотопных отношениях нерадиогенного стронция. Для отношения  $Sr^{86}/Sr^{88}$  были получены значения от 0.1174 до 0.1230, т. е. изменение составляло около 5%. Хотя вариации в относительном содержании нерадиогенных изотопов наблюдаются для легких элементов, однако наблюдавшиеся колебания для стронция оказались самыми большими для области масс 80—90. Последующие работы (Aldrich, Herzog, 1955; Herzog, 1954) показали, что полученные результаты нужно приписать экспериментальным ошибкам (загрязнение и фракционирование изотопов стронция в ходе

масс-спектрометрических определений). Исследования изотопного состава стронция, проведенные в дальнейшем различными авторами, показали, что в пределах ошибки опыта отношения  $Sr^{84}/Sr^{88}$  и  $Sr^{86}/Sr^{88}$  сохраняют постоянное значение вне зависимости от происхождения и возраста образцов. В табл. 104 приведены данные по изотопному составу стронция различных образцов. Как видно из таблицы, отношения  $Sr^{84}/Sr^{88}$  и  $Sr^{86}/Sr^{88}$  сохраняют постоянные значения в пределах ошибки опыта ( $\approx 1\%$ ).

Таблица 104

## Изотопный состав стронция различного происхождения

Образец	$Sr^{84}/Sr^{88}$	$Sr^{86}/Sr^{88}$	$Sr^{87}/Sr^{88}$	Автор
Тектиты (среднее значение) . . . . .	0.0068	0.1193	0.712	Pinson et al., 1958a.
Морская вода . . . . .	—	0.1195	0.718	
Стронцианит . . . . .	—	0.1194	0.710	} Ewald et al., 1956.
Известняк . . . . .	—	0.1195	0.711	
Целестин . . . . .	—	0.119	0.721	} Герлинг, Шуколюков, 1957.
Мрамор . . . . .	—	0.1185	0.695	
Молодые базальты . . . . .	0.0068	0.1194	0.712	Pinson et al., 1958a.
Хондрит . . . . .	0.0069	0.1183	0.753	} Herzog, Pinson, 1956.
Ахондрит . . . . .	0.0068	0.1197	0.703	
Нормальный стронций	0.0068	0.1194	0.712	

## Определение рубидия и радиогенного стронция

Для определения рубидия в образцах с большим его содержанием (лепидолиты, амазониты и др.) — не ниже десятых долей процента — может быть применен обычный химический метод (Stevens, Wells, 1934), основанный на различной растворимости хлоридов калия, рубидия и цезия в абсолютном спирте. Этот метод дает удовлетворительные результаты, особенно при применении радиоактивного индикатора, однако является сложным и требует много времени.

Более простым и точным является определение рубидия при помощи пламенной фотометрии (Полуэктов, 1959), особенно при применении монохроматора для выделения спектральных линий рубидия. Пламеннофотометрическое определение требует сжигания пробы в раствор и отделения щелочных металлов, но не требует их разделения. Определение рубидия методом пла-

менной фотометрии производилось Берггеном для слюд Варуреска (Berggren, 1940). Чувствительность определения рубидия этим методом высока и позволяет определять рубидий при его содержании в  $10^{-4}\%$ . Точность метода при применении внутреннего стандарта может быть доведена до 1—3%.

Спектрохимический метод анализа с возбуждением спектра в дуге, широко применяющийся при анализе рубидия в породах и минералах, позволяет производить определения быстро и с большой чувствительностью. Однако этот метод не является достаточно точным и может применяться только для приближительной оценки содержания рубидия в образцах.

Для определения рубидия в лепидолитах, породах, метеоритах и морской воде был применен нейтронно-активационный метод (Smales, 1955; Smales, Salmon, 1955; Webster et al., 1957). Активационный метод показывает хорошее согласие с другими методами.

Наиболее точным методом определения рубидия является метод изотопного разбавления (Inghram, 1954; Tomlinson, Das Gupta, 1953; Schumacher, 1956a), не требующий количественного выделения определяемого элемента из анализируемого образца. Для проведения анализа этим методом перед разложением пробы прибавляют к ней обогащенный изотоп  $\text{Sr}^{87}$ . Разложение пробы производится обычно смесью плавиковой и хлорной кислот. Олдрич и другие (Aldrich et al., 1953a) после предварительного отделения перхлоратов калия, рубидия и цезия от других элементов экстракцией абсолютным спиртом Li, Na, Al, Mg и Sr производили дальнейшее отделение рубидия от основной массы калия на ионообменной смоле. Полученный концентрат рубидия анализировался на масс-спектрометре.

По другим данным (Tomlinson, Das Gupta, 1953), возможно проводить определение рубидия масс-спектрометрически, без отделения его от большей части элементов. Для этого раствор, содержащий Rb и Sr, полученный после удаления плавиковой кислоты, подвергается разделению на ионообменной смоле на две части. Одна из них содержит рубидий совместно с железом, алюминием и рядом других элементов, другая — стронций и некоторое количество алюминия. Раствор, содержащий рубидий, выпаривается, а полученный остаток используется для масс-спектрометрических измерений. Количество рубидия, которое возможно определить таким способом, составляет 0.01 мкг.

Непосредственное определение отношения Sr/Rb производилось спектрографическим методом (Ahrens, 1946, 1949) по отношению интенсивностей соответствующих спектральных линий. Однако этот метод является полуколичественным, и точность получаемых результатов низка из-за плохой воспро-

изводимости условий возбуждения в дуге и различной скорости поступления рубидия и стронция.

Хорошие результаты по определению отношения Sr/Rb были получены спектрографическим методом и использованием возбуждения электрического разряда в растворе электролита, содержащего Sr и Rb. Предварительное отделение рубидия и стронция производилось на ионообменной смоле. Для определения процента выделения элементов применялись радиоактивные индикаторы (Ewald et al., 1958; Kocher, 1958). Точность определения отношения Sr/Rb равнялась 3—4%.

Подобное измерение Sr/Rb возможно также с применением для возбуждения спектра пламени.

Определение стронция при малом его содержании обычными химическими методами, как было показано Нолем (Noll, 1934), неудовлетворительно из-за неполноты осаждения стронция. Применение радиоактивных индикаторов — изотопов  $Sr^{89}$  или  $Sr^{90}$  — дает возможность определять содержание стронция.

Однако чрезвычайно малое содержание стронция в рубидий-содержащих минералах требует применения больших навесок (Задорожный, Быковский, 1957), что затрудняет анализ и делает нецелесообразным применение обычных химических методов.

Спектрографический метод определения стронция применялся при анализе минералов, морской воды и метеоритов. Отсутствие стандартных проб с точно известным содержанием стронция часто приводило к значительным ошибкам. Применение для определения содержания стронция в стандартных пробах метода изотопного разбавления позволяет производить определение стронция в породах и минералах спектрографическим методом значительно более точно.

Хотя метод пламенной фотометрии для определения стронция является достаточно чувствительным, в работах по определению возраста стронциевым методом он не применяется. Пламенно-фотометрическим методом производились определения стронция лишь в породах и морской воде (Полуэктов, 1959).

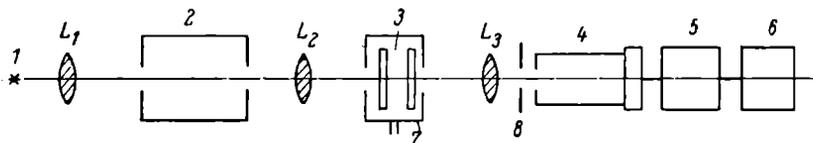
Определение изотопного состава стронция производится наиболее точно масс-спектрометрическим методом. Этот метод позволяет определить изотопный состав при использовании всего нескольких микрограмм (Aldrich et al., 1953b) или даже 0.5 мг (Tomlinson, Das Gupta, 1953) стронция. Такое количество стронция легко может быть выделено из небольших навесок.

Аренс (Ahrens, 1948b) применил для определения отношений  $Sr^{86}/Sr^{88}$  и  $Sr^{87}/Sr^{88}$  измерение интенсивностей линий, соответствующих  $Sr^{86}F$ ,  $Sr^{87}F$  и  $Sr^{88}F$ , в молекулярном спектре фтористого стронция. Для возбуждения спектра использовалась

дуга. Этот метод пригоден для изотопного анализа, но количество стронция, требующееся в этом случае, очень велико (0.5г).

Гейден и Копферман показали, что возможно определение изотопного состава стронция из анализа сверхтонкой структуры линий эмиссионного спектра стронция (Heyden, Korfeßmann, 1938). Однако их измерения были полуколичественными.

Развитие фотоэлектрических методов регистрации слабых световых потоков с помощью фотоэлектронного умножителя позволило в значительной мере повысить точность и чувстви-



Фиг. 95. Прибор для определения изотопного состава.

1 — источник света; 2 — монохроматор; 3 — эталон Фабри—Перо; 4 — фотоумножитель; 5 — усилитель фототока; 6 — самопишущий; 7 — барокамера; 8 — выходная диафрагма;  $L_1$ — $L_3$  — конденсоры.

тельность изотопного анализа стронция спектральным методом (Жиглинский и Кунд, 1959).

Прибор для определения изотопного состава элементов по интенсивности компонент сверхтонкой структуры спектральных линий схематически изображен на рис. 95. В качестве прибора высокой разрешающей силы используется эталон Фабри-Перо (3). Предварительная монохроматизация света производится монохроматором (2). Интенсивность компонент сверхтонкой структуры регистрируется фотоэлектрической схемой, состоящей из фотоэлектрического умножителя (4), усилителя фототока (5) и самопишущего потенциометра (6). Количество стронция, требующееся для анализа, еще довольно велико ( $\approx 300$  мкг), однако дальнейшее развитие метода, очевидно, позволит уменьшить это количество.

Метод изотопного разбавления позволяет непосредственно определять содержание радиогенного стронция в образце без предварительного определения содержания общего стронция (Tomlinson, Das Gupta, 1953; Aldrich et al., 1952; Davis, Aldrich, 1953; Schumacher, 1956a). В качестве «метки» применяют обогащенный изотоп  $Sr^{90}$  (Tomlinson, Das Gupta, 1953) или  $Sr^{84}$  (Aldrich et al., 1952, 1953a). Применение радиоактивного  $Sr^{90}$  позволяет одновременно проводить контроль химического разделения. Отделение стронция от других элементов производится на ионообменной смоле (Aldrich et al., 1953a; Tomlinson, Das Gupta, 1953; Schumacher, 1956a). Наиболее строгое отделение

должно быть осуществлено от рубидия, так как в ходе масс-спектрометрических измерений пик  $\text{Rb}^{87}$  накладывается на пик  $\text{Sr}^{87}$ , а рубидий ионизируется гораздо легче, чем стронций.

Особенное внимание должно быть обращено на чистоту применяемых реактивов, особенно при определении стронция, так как возможно загрязнение малых количеств стронция пробы реактивным стронцием. Также нежелательно применение стеклянной посуды, из которой может выщелачиваться стронций.

## § 2. РЕЗУЛЬТАТЫ] ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА] [СТРОНЦИЕВЫМ МЕТОДОМ

Первые определения возраста стронциевым методом были сделаны Аренсом (Ahrens, 1947b; Ahrens, Gorfinkle, 1950) с проведением изотопного анализа стронция. При использовании для расчетов значения периода полураспада  $T_{\text{Rb}^{87}} = 5.9 \cdot 10^{10}$  лет возраст лепидолитов Манитобы был определен в 2400 млн лет.

Для возраста лепидолитов из пегматитов Южной Родезии было получено значение 2100 млн лет (Ahrens, McGregor, 1951; Ahrens, 1952) и для лепидолитов из пегматита Варутреск — 2100—2400 млн лет (Ahrens, 1952). Результаты работ Аренса по определению возраста стронциевым методом являются недостаточно точными, так как анализы по содержанию рубидия и стронция были выполнены спектрографическим методом.

Применение метода изотопного разбавления для определения рубидия и радиогенного стронция позволило уменьшить апалитические ошибки. Дэвис и Олдрич (Davis, Aldrich, 1953) определили этим методом возраст четырех лепидолитов, в том числе образцов из Манитобы и Южной Родезии. Полученные значения (при  $T_{\text{Rb}^{87}} = 5.0 \cdot 10^{10}$  лет) оказались значительно выше цифр, полученных Аренсом.

Аналогичные определения были произведены для лепидолитов и биотитов Томлинсоном и Дас Гупта (Tomlinson, Das Gupta, 1953) и Николэйсеном, Олдричем, Доуком для слюд из пегматитов Африки (Nicolaysen et al., 1953).

Сравнение результатов, первоначально полученных стронциевым методом, с результатами определений возраста, выполненных аргонным и изотопным свинцовым методами, показало их несоответствие на 20—30%, но дальнейшие исследования на обширном материале позволили установить, что завышенные результаты были связаны с применением неправильной константы распада  $\text{Rb}^{87}$ . После исправления константы распада  $\text{Rb}^{87}$  на  $\lambda = 1.39 \cdot 10^{-11}$  лет<sup>-1</sup> получились результаты опре-

делений возраста стронциевым методом, согласующиеся с данными других методов.

Определение возраста стронциевым методом долгое время ограничивалось рубидийсодержащими минералами из пегматитов.

В 1950 г. Аренс и Вайтинг (Ahrens, Whiting, 1950) на основе спектрографических анализов биотитов рассчитали содержание радиогенного стронция в них и пришли к выводу, что количество радиогенного стронция в биотитах может достигать 40% от общего количества стронция. Высокое содержание радиогенного стронция в биотитах было подтверждено прямыми масс-спектрометрическими определениями. Сравнение результатов, полученных аргоновым и стронциевым методами при определении возраста биотитов, показало, что имеется хорошее согласие между обоими методами (табл. 105).

Т а б л и ц а 105

Сравнение результатов определений возрастов биотитов аргоновым и стронциевым методами (Hurley et al., 1957)

$$\lambda_{\beta} \text{K}^{40} = 4.72 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}; \lambda_{\text{K}} \text{K}^{40} = 0.557 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1};$$

$$\lambda_{\beta} \text{Rb}^{87} = 1.39 \cdot 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$$

Местонахождение	Возраст, млн лет	
	аргоновый метод	стронциевый метод
Конвей, Нью Хэмпшир . . . . .	175	170
Ларри Райве, Новая Шотландия . .	320	330
Лэйк Гэспери . . . . .	390	370
Албани Кросс . . . . .	385	365
Беер Райве . . . . .	390	370
Шин Харбор . . . . .	390	400
Крейгтон, Садбери . . . . .	1360	1245
Роквилл, Миннесота . . . . .	1690	1620
Санта Клауд . . . . .	1860	1775
Сэкрид Хет . . . . .	2530	2330

Сравнение значений, полученных для абсолютных возрастов на различных минералах различными методами, позволило установить, что стронциевый метод является в настоящее время вполне надежным методом определения абсолютного возраста. Он, как уже указывалось, основан на простой схеме распада, конечный продукт распада не является летучим, поэтому по-

теря его из минерала при вторичных процессах, которые в значительной мере влияют на свинцовый и аргоновый методы, менее вероятна. Следует отметить, что излучение материнского элемента  $Rb^{87}$  является мягким и вследствие этого не происходит значительных нарушений кристаллической решетки минерала.

Тилтон и другие (Tilton et al., 1957) при определении абсолютного возраста по минералам из пегматитов и гранитов считают, что согласие результатов определения возраста стронциевым и аргоновым методами является доказательством правильности значения абсолютного возраста породы.

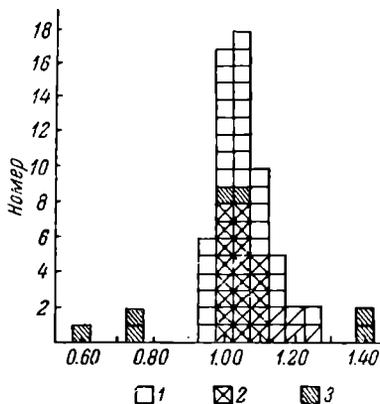
Более подробное исследование по сравнению результатов, полученных стронциевым, изотопным свинцовым и аргоновым методами провели Олдрич, Везерил, Дэвис и Тилтон (Aldrich et al., 1958) (табл. 106—109).

Ошибка в определении возраста составляет  $\pm 5\%$ , за исключением тех значений возраста, для которых специально указана ошибка.

Как видно из приведенных данных, большинство значений, полученных аргоновым и стронциевым методами, согласуются в пределах  $10\%$ . Имеется также во многих случаях согласие между свинцовыми возрастами для уран- и торийсодержащих минералов и возрастами ассоциирующих с ними слюд.

Определение возраста по какому-либо одному методу не может дать уверенности в правильности полученной величины. Если значения возраста, полученные стронциевым и аргоновым методами, для слюды, сходятся между собой, то это значение с большой вероятностью можно рассматривать как время, прошедшее со времени кристаллизации слюды. Если бы за время ее существования имели место какие-либо изменения, то в связи с резко различным геохимическим поведением стронция и аргона получились бы различные значения возраста.

На фиг. 96 нанесены в виде гистограммы отношения значений, полученных стронциевым и аргоновым методами (Aldrich, Wetherill, 1958).



Фиг. 96. Гистограмма значений соотношений возрастов, полученных стронциевым и аргоновым методами:

1 — граниты; 2 — пегматиты; 3 — метаморфические или измененные породы.

Таблица 106

## Возраст минералов из пегматитов

Местонахождение	Минерал	Возраст, млн лет					
		A <sup>87</sup> /K <sup>40</sup>	Sr <sup>87</sup> /Rb <sup>87</sup>	Rb <sup>86</sup> /U <sup>238</sup>	Rb <sup>87</sup> /U <sup>238</sup>	Rb <sup>86</sup> /Rb <sup>87</sup>	Rb <sup>86</sup> /U <sup>235</sup>
Честнуг Флаг Майн, Новая Шотландия.	Уранинит . . . .	—	—	385	390	400 ± 50	—
	» . . . .	—	—	370	375	420 ± 50	—
	Мусковит . . . .	335	375	—	—	—	—
	Калиевый поле- вой шпат . . . .	—	385	—	—	—	—
Фитен Майн, Вильбефорс, Он- тарно.	Уранинит . . . .	—	—	1040	1060	1090	1010
	Биотит . . . .	920	1000	—	—	—	—
Кардифф Майн, Онтарио.	Уранинит . . . .	—	—	1020	1020	1020	995
	Биотит . . . .	960	1030	—	—	—	—
Боб Ингерсол Майн. Кейстоун, Южная Дакота.	Уранинит . . . .	—	—	—	—	—	—
	Лепидолит . . . .	1380	1650	—	—	—	—
	Мусковит . . . .	1550	1730	—	—	—	—
Викинг Лэйк, Саскачеван, Ка- нада.	Уранинит . . . .	—	—	1790	1830	1850	1600
	Биотит . . . .	1780	1970	—	—	—	—
Бикита Кварри, Южная Роде- зия.	Лепидолит . . . .	2310	2680	—	—	—	—
	Монацит . . . .	—	—	2640	2670	2700	2640
Браун Дерби, Ко- лорадо.	Микролит . . . .	—	—	915	1055	1350	—
	Колумбит, ган- талит . . . .	—	—	1520	1470	1390	—
	Монацит . . . .	—	—	1590	1420	1170	995
	Лепидолит . . . .	1300	1410	—	—	—	—
Гардинг Майн, Диксон, Нью- Мексико.	Мусковит . . . .	—	1320	—	—	—	—
	» . . . .	1250	1350	—	—	—	—
	» . . . .	—	1290	—	—	—	—
	» . . . .	1260	1260	—	—	—	—
	Микролит свет- лый . . . .	—	—	970	960	940	—
	Микролит темный	—	—	920	1000	1180	—

Т а б л и ц а 107

## Возраст минералов из гранитов

Местонахождение	Минерал	Возраст, млн лет					
		$A^{40}K^{40}$	$Sr^{87}Rb^{87}$	$Rb^{206}U^{238}$	$Rb^{207}U^{235}$	$Rb^{206}Rb^{207}$	$Rb^{206}Th^{232}$
Багдад, Аризона.	Мусковит	1360	1390	—	—	—	—
	Циркон	—	—	630	770	1210	270
Кварц Крик, Колорадо.	Биотит	1280	1310	—	—	—	—
	Циркон	—	—	925	1130	$1540 \pm 140$	$530 \pm 110$
Петрик Кварри, Ллано, Техас.	Биотит	1060	1100	—	—	—	—
	Циркон	—	—	950	990	1070	890
Пайкс Пик, Колорадо.	Биотит	980	1020	—	—	—	—
	Циркон	—	—	625	710	980	313
Кейптаун, Южная Африка.	Биотит	505	600	—	—	—	—
	Циркон	—	—	330	355	$530 \pm 40$	$238 \pm 30$
Редстоун: зеленый гранит	Биотит	168	190	—	—	—	—
	Циркон	—	—	187	184	$140 \pm 60$	190
красный гранит	Биотит	137	183	—	—	—	—
	»	460	510	—	—	—	—
	Циркон	—	—	520	527	550	506
»	»	—	—	514	522	550	493

Гистограмма показывает две группы возрастов. К первой группе относятся результаты определений возраста аргоновым и стронциевым методами, которые согласуются в пределах 10%. Ко второй группе относятся значения возраста, полученные аргоновым и стронциевым методами, с расхождением результатов больше чем на 10%, т. е. больше ошибки определения. Такое расхождение, вероятно, может быть объяснено потерей аргона из слюд, но так как при процессах, вызывающих потерю аргона, возможна также потеря стронция, то в этом случае ни один из методов нельзя считать пригодным. Кроме биотитов, выделенных из гранитов, для определения стронциевым методом могут быть использованы также биотиты из гнейсов (Pinson et al., 1957; Tilton et al., 1958), а также роговая обманка (Pinson et al., 1958b).

Результаты определения возраста стронциевым методом на различных минералах приведены также в табл. 108, 109. Данные Джеффри (Jeffrey, 1956) вычислены при  $T_{Rb^{87}} = 5.0 \cdot 10^{10}$  лет.

Т а б л и ц а 108

Возраст слюд из пегматитов и гранитов, определенный  
аргоновым и стронциевым методами

Местонахождение	Минерал	Возраст, млн лет	
		аргоно- вый ме- тод	стронцие- вый ме- тод
<b>Пегматиты</b>			
Кубута, Шваццланд.	Лепидолит . . . .	2660	2920
Хирст, Онтарио.	Лепидолит . . . .	2540	2600
Бонлевил, Вайоминг.	Мусковит . . . .	2250	2420
Силвер Майн, Манитоба.	Мусковит . . . .	2160	2640
Варутреск, Швеция.	Лепидолит . . . .	1720	1760
Багдад, Аризона.	Лепидолит . . . .	1330	1500
Викенбург, Аризона.	Мусковит . . . .	1120	1300
Пидлит Майн, Мора, Нью-Мексико.	Лепидолит . . . .	1280	1490
Банкрофт, Онтарио.	Биотит . . . .	850	990
Джаккалсватер, Южная Африка.	Мусковит . . . .	920	960
Карема Майн, Танганьика.	Мусковит . . . .	950	1100 ± ±100
Манамо Майн, Конго.	Лепидолит . . . .	840	975
Муика, Конго.	Лепидолит . . . .	915	950
Пала, Калифорния.	Лепидолит . . . .	89	106
<b>Граниты</b>			
Винд Райве Каньон, Вайоминг.	Биотит . . . .	1350	1940
Шерман, Вайоминг.	Биотит . . . .	1380	1940
Унэвин Каньон, Колорадо.	Биотит . . . .	1300	1370
Альбухверкве, Нью-Мексико.	Биотит . . . .	1300	1340
Каньон Зороастер, Аризона.	Биотит . . . .	1340	1350
Силвер Плум, Колорадо.	Биотит . . . .	1230	1350
Силвер Плум, Колорадо.	Мусковит . . . .	1210	1360
Вершина Пайкс Пик, Колорадо.	Биотит . . . .	1060	1080

Т а б л и ц а 109

## Возраст минералов, определенный стронциевым методом

Образец, местонахождение	Минерал	Возраст, млн лет	Автор
Пегматит, Катлин Крик, Западная Австрия.	Мусковит . . . .	2700	} Jeffrey, 1956.
	Микроклин . . . .	2690	
Пегматит, Лондондерри, Западная Австралия.	Мусковит . . . .	3180	
	Микроклин . . . .	2740	
Пегматит, Воджина, Западная Австралия.	Мусковит . . . .	2930	
	Микроклин . . . .	2840	

Т а б л и ц а 109 (продолжение)

Образец, местонахождение	Минерал	Возраст, млн лет	Автор
Пегматит, Гросмонт, Западная Австралия.	Лепидолит . . . . .	2640	} Jeffrey, 1956.
	Микроклин . . . . .	2730	
	Ленидолит . . . . .	2790	
Гнейс, Тоусон Доум, Балтимора.	Биотит . . . . .	305	} Tilton et al., 1958.
Гнейс, Фозникс Доум, Балтимора.	Биотит . . . . .	310	
	Микроклин . . . . .	1190	
Вудсток Доум, Балтимора.	Микроклин . . . . .	1130	} Tilton et al., 1958.
	Биотит . . . . .	305	
Нефелиновый сиенит, Колдуэл, Онтарио.	Биотит . . . . .	1000	} Bullwinkell et al., 1958.
	Калиевый полевой шпат . . . . .	1055	
	Калиевый полевой шпат . . . . .	2300	
Сиенит, Чиконтими, Квебек, Канада.	Роговая обманка . . . . .	950	} Pinson et al., 1958b.
	Калиевый полевой шпат . . . . .	840	
Пегматит, Кристмас Лэйк, Биртуф Маунтайн.	Мусковит . . . . .	2800	}
	Микроклин . . . . .	2770	
Пегматит, Блэкстоун Лэйк, Биртуф Маунтайн.	Мусковит . . . . .	2700	}
	Мусковит . . . . .	2700	
Пегматит, Квод Крик Норит, Биртуф Маунтайн.	Биотит . . . . .	2530	} Gast, Long, 1957.
	Микроклин . . . . .	2730	
Гранито-гнейс, Биртуф Маунтайн.	Биотит . . . . .	2720	}
	Биотит . . . . .	2720	
Гранито-гнейс, Бигхорн Маунтайн.	—	2760	}
Гранит, Стоун Маунтайн.	Биотит . . . . .	280	
	»	297	
	»	283	
	Мусковит . . . . .	272	
Гранит, Панола.	Биотит . . . . .	293	}
	Мусковит . . . . .	313	
Гнейс, Литония.	Биотит . . . . .	287	}
	Мусковит . . . . .	288	
Гнейс, Каролина.	Биотит . . . . .	342	} Pinson et al., 1957.
	»	282	
Гранит, Бен Хилл.	Биотит . . . . .	254	}
	Мусковит . . . . .	245	
Гранит, Эльбертон.	Биотит . . . . .	254	}
	Мусковит . . . . .	245	

### Определение возраста метеоритов стронциевым методом

Герцог и Пипсон (Herzog, Pinson, 1956), приняв для возраста метеоритов величину в  $4.7 \cdot 10^9$  лет, определили из анализа метеорита Хоумстид относительную распространенность  $\text{Sr}^{87}$  в первоначальной стронции в 0.0671.

Шумахер (Schumacher, 1956b) использовал для определения возраста метеоритов и первоначальной распространенности  $\text{Sr}^{87}$  метеориты с резко различным отношением  $\text{Rb}/\text{Sr}$ . Если допустить, что первоначальная распространенность  $\text{Sr}^{87}(\text{Sr}_0^{87})$  в этих метеоритах была одинаковой, то из двух независимых анализов можно определить возраст метеоритов и  $\text{Sr}_0^{87}$ . Вычисления производятся по следующей формуле:

$$\text{Возраст} = \frac{1}{\lambda_{\text{Rb}^{87}}} \ln \left[ 1 + \frac{x_1 - x_0}{y_{\text{Rb}^{87}} (1 - x_0)} \right], \quad (69)$$

причем

$$x_0 = \frac{x_2 R_1 - x_1 R_2}{R_1 - R_2},$$

где  $x_0$  — относительная распространенность  $\text{Sr}^{87}$  в первоначальном стронции;  $x_1$  — относительная распространенность  $\text{Sr}^{87}$  в метеорите с большим отношением  $\text{Rb}/\text{Sr}$ ;  $x_2$  — относительная распространенность  $\text{Sr}^{87}$  в метеорите с меньшим отношением  $\text{Rb}/\text{Sr}$ ;  $R_1$  и  $R_2$  — атомарные отношения  $\text{Rb}/\text{Sr}$  для соответствующих метеоритов.

Результаты анализов и значения, полученные Шумахером, приведены в табл. 110—111.

Т а б л и ц а 110

Содержание  $\text{Sr}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Sr}^{87}$  в метеоритах

Метеорит	$\text{Sr}$ , $10^{-6}$ г/г	$\text{Rb}$ , $10^{-6}$ г/г	$\text{Rb}/\text{Sr}$	$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}$ , ‰
Форест Сити . . . .	$11.97 \pm 0.26$	$3.91 \pm 0.06$	0.3354	$7.348 \pm 0.02$
Пассамонте 0 . . . .	$94.7 \pm 1.8$	$0.500 \pm 0.05$	0.00542	$6.775 \pm 0.02$
Пассамонте I . . . .	$89.5 \pm 1.7$	$0.653 \pm 0.07$	0.00755	$6.745 \pm 0.02$

Примечание. Пассамонте 0 и Пассамонте I — Франции метеорита Пассамонте.

Определения производились методом изотопного разбавления. Расчеты приведены на основе  $T_{\text{Rb}^{87}} = 4.9 \cdot 10^{10}$  лет.

Т а б л и ц а 111

Возраст метеоритов и первоначальная  
распространенность  $Sr^{87}$ 

Метеориты, по которым производилось определение	$x_0$	Возраст, 10 <sup>9</sup> лет
Форест Сити—Пассамонте 0	$6.764 \pm 0.03$	$4.59 \pm 0.4$
Форест Сити—Пассамонте 1	$7.726 \pm 0.03$	$4.87 \pm 0.4$

Используя полученные данные, Шумахер построил график (фиг. 97) функции

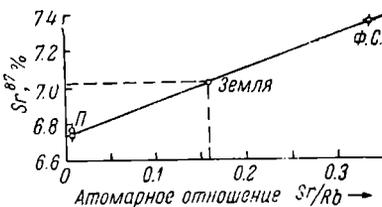
$$x = yR(e^{\lambda t} - 1)(1 - x_0) + x_0 = \frac{b}{a} R + x_0$$

и определил, исходя из предположения общности происхождения Земли и метеоритов, отношение Rb/Sr для Земли в 0.16. Аналогичные определения были сделаны для метеоритов Форест Сити и Джонстаун Вебстером, Морганом и Смайлом (Webster et al., 1957). Полученное ими значение для возраста метеоритов равно  $4.64 \cdot 10^9$  лет, что совпадает с определениями Шумахера.

Однако для первоначальной распространенности  $Sr^{87}$  было получено более высокое значение — 0.0689.

Полученные данные по возрасту метеоритов пока немногочисленны, но сходимость этих результатов с данными других методов хорошая.

Попытка определения возраста тектитов стронциевым методом была сделана Пинсоном и другими (Pinson et al., 1958a). Среднее отношение Sr/Rb для исследованных тектитов было найдено равным 1.1. Средние изотопные отношения для стронция тектитов были приведены ранее (стр. 349). Авторы делают вывод о невозможности определения возраста тектитов стронциевым методом из-за отсутствия радиогенного стронция. В качестве первоначального отношения  $Sr^{87}/Sr^{86}$  было принято 0.712. Полученные данные говорят о недавнем происхождении тектитов, что согласуется с определениями, сделанными аргонным (Suess et al., 1951) и свинцовым методами.



Фиг. 97. Зависимость содержания стронция (в %) от атомного отношения Sr/Rb. График функций

$$x = \frac{b}{a} R + x_0, \text{ где } a = 1 - x, b = 0.2785 (e^{\lambda t} - 1).$$

## Определение возраста осадочных пород

Для определения возраста осадочных пород возможно применение двух вариантов стронциевого метода.

Первый вариант является общим для изверженных и осадочных пород и основан на накоплении радиогенного  $\text{Sr}^{87}$  в минералах с большим содержанием рубидия и малым содержанием перадиогенного стронция. Аренс предложил применить стронциевый метод для определения возраста глинистых сланцев в связи со значительным содержанием в них рубидия (Гольдшмидт, 1938; Толмачев, Филиппов, 1936; Horstmann, 1957). Однако глинистые сланцы содержат относительно много стронция.

Значительное содержание рубидия обнаружено в глауколитах (0.06%). Определение возраста глауконитов стронциевым методом было выполнено Кормье и другими (Cormier et al., 1956).

Второй вариант стронциевого метода, предложенный Викманом, состоит в применении для определения возраста осадочных пород минералов с большим по сравнению с рубидием содержанием стронция (Wickman, 1948).

Среднее содержание  $\text{Sr}^{87}$  в земной коре в связи с радиоактивным распадом рубидия должно непрерывно увеличиваться с течением времени, следовательно, средняя относительная распространенность  $\text{Sr}^{87}$  в общем стронции будет являться функцией времени.

По мнению Викмана, изотопный состав стронция в морской воде должен отражать средний изотопный состав стронция в поверхностных породах земной коры.

Викман произвел расчет изменения величины отношения  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  во времени, исходя из среднего содержания в земной коре рубидия в  $3.1 \cdot 10^{-10}$  г/г и стронция —  $3.0 \cdot 10^{-10}$  г/г, и пришел к выводу, что это изменение за  $1.5 \cdot 10^9$  лет должно составить 10%.

Валлинг (Walling, 1949) предложил также применение этого метода к минералам магматического происхождения, полагая, что в первичной магме имеется достаточно равномерное распределение рубидия и стронция и что между периодами образования исследуемых минералов проходил достаточно большой промежуток времени. Так как в большинстве карбонатных минералов с большим содержанием кальция (гипс, мрамор, ангидрит, известняк, а также ископаемые раковины) содержание стронция колеблется от 0.01 до 0.5% (Kulr, 1950; Kulr et al., 1952), то выделение достаточных для масс-спектрометрического анализа количеств стронция не представляет затруднений.

Точность определения возраста не зависит от времени образования минерала и определяется только величиной изменения относительной распространенности  $\text{Sr}^{87}$ . По данным Калпа (Kulp, 1951), возможно определение возраста осадочных пород с точностью 2—20 млн лет.

Однако исследование изотопного состава целестинов (Herzog et al., 1953) показало, что колебания в отношении  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  значительно меньше величины, предсказанной Викманом.

Герцог (Herzog, 1954) отметил, что колебания в отношении  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  составляют только 20% от этой величины.

Гаст (Gast, 1955) на основании анализа изотопного состава стронция из известняков, возраст которых составлял от 320 до 2700 млн лет, сделал заключение, что различие в содержании  $\text{Sr}^{87}$  в них настолько мало, что не может быть применено для датирования морских осадков с помощью современной масс-спектрометрической техники.

Эвальд и другие (Ewald et al., 1956) определили изотопный состав стронция в стронцианитах, целестилах, известняках и морской воде. Возраст исследованных образцов колебался от 0 (морская вода) до 500 млн лет. Колебания в отношении  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  оказались довольно значительными (от 0.692 для известняка возраста 500 млн лет до 0.718 для морской воды). Для большинства исследованных проб расхождение между вычисленным и действительным возрастом оказалось большим, но для двух образцов известняка получено схождение.

Герлинг и Шуколюков (1957) определили отношение изотопов  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  в целестине и в других образцах мрамора с возрастом от 200 до 1730 млн лет. Полученные ими данные находятся в согласии с большинством предыдущих работ и показывают отсутствие значительных колебаний в относительном содержании  $\text{Sr}^{87}$ .

Таким образом, имеется значительное расхождение экспериментальных данных с выводами Викмана об изменении отношения  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  в осадочных породах во времени. Это расхождение может быть вызвано различными причинами. Викман в своих расчетах принимал  $\lambda_{\text{Rb}^{87}} = 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$ , тогда как в настоящее время для  $\lambda_{\text{Rb}^{87}}$  принимается значение в  $1.39 \cdot 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$ . Однако это расхождение в константах распада не может объяснить столь значительных расхождений между экспериментальными данными и теоретическими вычислениями. Наоборот, применение  $\lambda = 1.39 \cdot 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$  должно только увеличить эти расхождения.

Вторая причина заключается в ошибочности исходных данных о распространенности рубидия и стронция в земной коре. Применявшееся ранее значение  $\text{Sr}/\text{Rb} = 1$  должно быть

изменено в сторону увеличения относительного содержания стронция. Данные по содержанию рубидия и стронция в земной коре довольно неопределенны. Если принять приведенные выше значения по среднему содержанию стронция и рубидия ( $4.5 \cdot 10^{-4}$  и  $1.2 \cdot 10^{-4}$  г/г), то отношение  $Sr/Rb=3.7$ .

Из данных по изменению относительного содержания  $Sr^{87}$  следует допустить, что отношение  $Sr/Rb=5$  (Herzog, 1954; Герлинг, Шуколюков, 1957).

Уже для величины отношения  $Sr/Rb=3.7$  изменение отношения  $Sr^{87}/Sr^{86}$  во времени становится настолько малым, что ошибка в определении возраста становится большой. Тем более эта ошибка возрастает при отношении  $Sr/Rb=5$ .

По данным Гаста (Gast, 1956a, 1956b), распространенность  $Sr^{87}$  увеличивается для осадочных пород на 0.35% за 1 млрд лет.

Значительно увеличивает ошибку в определении возраста также фракционирование изотопов стронция при масс-спектрометрическом определении (Herzog, 1954; Герлинг, Шуколюков, 1957), не позволяющее проводить определение отношения  $Sr^{87}/Sr^{86}$  с точностью, большей чем 1.5—2%.

Приведенные выше данные позволяют считать, что в настоящее время стронциевый метод определения абсолютного возраста является вполне надежным. Этот метод имеет перспективы и, вероятно, в ближайшем будущем найдет большое распространение благодаря возможности использования многих пород и минералов для определения возраста.

---

---

## Глава V

### ГЕЛИЕВЫЙ МЕТОД

#### § 1. ОСНОВЫ МЕТОДА

Источником образования гелия в природе является распад атомов радиоактивных элементов. В образовании гелия участвуют  $8\alpha$ -излучателей ряда урана, 6  $\alpha$ -излучателей ряда тория и 7  $\alpha$ -излучателей актиноуранового ряда. Роль других природных  $\alpha$ -излучателей (например,  $\text{Sm}^{152}$ ) в образовании гелия незначительна из-за их больших периодов полураспада.

Аналитические данные по содержанию гелия в водах и газах показывают, что концентрация его в некоторых случаях достигает значительной величины, следовательно, улетучиваемость гелия из минералов и пород протекает в природе в заметных количествах. Земная кора непрерывно теряет гелий, но в то же время происходит его накопление за счет радиоактивного распада.

Для выяснения миграционной способности гелия были изучены отношение гелия к урану и торию в породах и минералах, а также экспериментально исследована улетучиваемость гелия из пород и минералов.

Гелиевый метод определения возраста был предложен впервые Резерфордом. Первые же работы по определению возраста гелиевым методом показали, что, по-видимому, большинство минералов легко теряет гелий. Почти одновременно с этим Мосс (Moss, 1906) подошел к изучению этого вопроса экспериментальным путем. Он изучал способность гелия выделяться при измельчении урановой смолки. Впоследствии экспериментальные работы в этом направлении были продолжены. Результаты исследований, полученные рядом авторов, находятся между собой в согласии и показывают, что количество выделяющегося гелия при измельчении различно для разных минералов и в отдельных случаях может достигать более 90%.

Более поздние исследования Кивила (Keevil, 1942) по улетучиваемости гелия из пород в зависимости от времени, степень дробления, хранения в вакууме приведены в табл. 112, из которой следует, что при дроблении кварца от 60 до 200 меш происходит потеря гелия около 30%. Потеря гелия происходит еще больше, если образец находится при высоком вакууме. Суммарное влияние дробления и высокого вакуума может снизить значение возраста, полученного гелиевым методом, в 5—6 раз.

Таблица 112

## Изменение улетучиваемости гелия при различных условиях опыта (Keevil, 1942)

Условия опыта	Возраст, вычисленный по He, млн лет
Влияние времени анализа	
Гранит, анализ сразу после сбора . .	95
Гранит, анализ через год после сбора . .	74
Кварц, анализ сразу после сбора . .	110
Кварц, анализ через год после сбора . .	91
Полевой шпат, анализ сразу после сбора . . . . .	69
Полевой шпат, анализ через год после сбора . . . . .	44
Влияние измельчения	
Кварц 60 меш . . . . .	110
Кварц 200 меш . . . . .	76
Влияние высокого вакуума	
Кварц 200 меш . . . . .	33
Кварц, вакуум в течение 10 дней . .	20.5

Значительное влияние на улетучиваемость гелия оказывает температура. Экспериментальные работы, впервые проведенные Рамзеем и Траверсом (Ramsay, Travers, 1897), показали, что клевет и другие минералы, доведенные нагреванием до красного каления, теряют примерно половину содержащегося в них гелия. Последующие работы подтвердили данные указанных авторов о выделении гелия из минералов. Вуд (Wood, 1910) установил, что в монаците и ториианите при температурах ниже 300—400° выделяются незначительные количества гелия, но при 400—900° скорость выделения гелия сильно возрастает, что, по-видимому, связано с увеличением трещиноватости минералов. Особенно детально этот вопрос был исследован в работе

Хлопина, Герлинг и Иоффе (1936). Из данных, приведенных в табл. 113, следует, что с увеличением температуры улетучиваемость гелия возрастает, но влияние температуры неодинаково для различных минералов. Например, выделение гелия в вакууме из хлопинита при температуре почти  $1000^{\circ}$  составляет лишь 12.6%, в то время как другие минералы при этих условиях выделяют гелий полностью.

Таблица 113

Зависимость выделения гелия из минералов от температуры в вакууме

Минерал	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Процент выделения	Автор
Уранинит . . . . .	700	60.0	Хлопин, Герлинг, Иоффе, 1936.
	1000	100.0	
Торианит . . . . .	750	62.3	Wood, 1910.
	1000	100.0	
Клевейт . . . . .	700	40.0	Silverts, Bergner, 1911.
	1000	94.0	
Хлопинит . . . . .	985	12.6	Хлопин, Герлинг, Иоффе, 1936.
	985	78.6	
Монацит . . . . .	700	72.8	Wood, 1910.
	900	84.5	
	720	68.6	
Ортит . . . . .	900	88.5	Хлопин, Герлинг, Иоффе, 1936.
	1000	98.3	
	700	80.9	

При одном и том же изменении температуры (до  $400^{\circ}$ ) из монацита гелия выделяется примерно в 15 раз меньше, чем из ортита (табл. 114).

Первоначальные данные Панета (Paneth, 1936) и Урри (Urri, 1933) показали, что улетучиваемость гелия из метеоритов и мелкозернистых базальтов незначительна. Последующие же исследования показали, что, как правило, потеря гелия в породах и метеоритах очень большая.

Радиоактивные основы гелиевого метода приведены в главе II. Здесь мы рассмотрим лишь источники возможных ошибок при определении возраста гелиевым методом. Наиболее

существенными условиями для получения правильного результата при определении гелиевым методом возраста пород являются следующие:

Таблица 114

Выделение гелия из монацита и ортита в вакууме при различных температурах в течение 2 час. (Хлюпин, Герлинг, Иоффе, 1936)

Температура, °C	Монацит	Ортит
300	—	14.1
400	2.7	44.9
500	19.0	76.4
600	47.5	62.0
700	64.4	74.7
800	63.0	—
900	80.0	—

1) весь гелий в минерале или породе радиоактивного происхождения;

2) в течение геологического времени гелий не улетучивался из минерала или породы;

3) в течение времени существования минерала или породы не происходило нарушения радиоактивного равновесия.

Содержание гелия в исследуемых образцах в настоящее время определяется с достаточной точностью

Для определения гелия существует ряд приборов различной конструкции, которые мало отличаются от приборов для определения аргона. Обычно применяется одна и та же установка, позволяющая определять малые количества как гелия, так и аргона. Схема установки приведена в главе III (стр. 279). Методы определения урана и тория см. в главе II (стр. 133).

Вычисление возраста по гелиевому методу производится по уравнению, учитывающему образование гелия в результате распада трех материнских веществ: урана, тория и актиноурана. Первоначально существовавшее количество атомов урана ( $U_0$ ) равно сумме найденного количества урана ( $U_t$ ) и найденного количества атомов гелия, деленного на 8 (число  $\alpha$ -излучателей  $U^{238}$ )

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

Тогда обычное уравнение распада  $U_0 = U_t e^{-\lambda U t}$  можно написать в виде

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

откуда

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

Для того чтобы производить вычисления на основании найденных весовых количеств гелия, в уравнение следует

ввести весовые значения вместо атомных, тогда получим

$$\frac{\text{He}_{\text{U}}}{4.002} = \frac{8\text{U}_t}{238.07} (e^{\lambda_{\text{U}}t} - 1).$$

Аналогичные уравнения можно написать для ториевого и актинового рядов. Общее уравнение, справедливое при наличии в минерале или породе всех трех радиоактивных рядов, будет:

$$\frac{\text{He}}{4.002} = \frac{8\text{U}}{238.07} (e^{\lambda_{\text{U}}t} - 1) + \frac{6\text{Th}}{232.12} (e^{\lambda_{\text{Th}}t} - 1) + \frac{7\text{AcU}}{235} (e^{\lambda_{\text{AcU}}t} - 1).$$

При анализе минералов и пород определяется объем гелия, поэтому следует соответственно преобразовать последнее уравнение:

$$4.45 \cdot 10^{-5} \text{He мл} = \frac{8\text{U}}{238.07} (e^{\lambda_{\text{U}}t} - 1) + \\ + \frac{6\text{Th}}{232.12} (e^{\lambda_{\text{Th}}t} - 1) + \frac{7\text{AcU}}{235} (e^{\lambda_{\text{AcU}}t} - 1).$$

Решение этого уравнения и вычисление возраста производятся с помощью номограммы.

## § 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА ГЕЛИЕВЫМ МЕТОДОМ

Первые работы по применению гелиевого метода к определению возраста пород и минералов принадлежат Стрэту. Данные, приведенные в табл. 115, систематизированы Харлеем. Во всех исследованных случаях, за исключением бериллов, наблюдалась недостача гелия.

В табл. 116 приведены определения возраста урановых смолк и уранинитов, сделанные различными авторами. Из сравнения значений возраста, полученных гелиевым и свинцовым методами, следует, что возрасты уранинитов, полученные гелиевым методом, во всех случаях показывают очень низкие значения, что объясняется легкой улетучиваемостью из них гелия.

Заниженные значения возраста были получены и для ряда других минералов. Таким образом, результаты определения возраста гелиевым методом по минералам показали, что гелиевые отношения меньше, чем соответствующие свинцовые. Кроме того, результаты, полученные по одному и тому же типу минерала, колебались в широких пределах.

Первые данные по определению возраста пород (Dubey, 1930; Dubey, Holmes, 1929) показали возможность применения гелиевого метода непосредственно к породам. Однако, как указал Урри, серьезным недостатком данных Дюбея являлось то, что определение U, Th и He производилось в разных образцах исследованных пород, поэтому не представляется возможным оценить полученные результаты.

Таблица 115

Определения возраста минералов гелиевым методом  
(Strutt, 1908a, 1908b, 1910a, 1910b, 1911)

Образец, местонахождение	Гелий, $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	Уран, $10^{-6}$ г/г	Торий, $10^{-6}$ г/г	Возраст по гелиевому методу, млн лет
Смолка, Яхимов . . . . .	10700	$62.33 \cdot 10^4$	0	114
Смолка, Корнуолл . . . . .	10000	$18.0 \cdot 10^4$	0	4.9
Торианит, Цейлон	930000	$20.8 \cdot 10^4$	$57.5 \cdot 10^4$	225
	930000	$11.1 \cdot 10^4$	$63.8 \cdot 10^4$	242
<b>Цирконы</b>				
Современный, Везувий . . . . .	4	3220	0	0.1
Миоцен, Овернь, Франция . . . . .	21.2	315	0	6
Юра, северо-восточная Тасмания . . . . .	43.4	97	0	40
Нижняя Пермь, Урал . . . . .	3000	538	4090	160
Вероятно верхний карбон, Колорадо . . . . .	1930	1085	1000	125
Кимберлит, Южная Африка . . . . .	3230	916	116	300
Цейлонские россыпи . . . . .	2830	856	352	260
Графство Ренфру, Онтарио . . . . .	1140	155	81	565
<b>Сфены</b>				
Плейстоцен, Лаахер . . . . .	0.6	42	1512	0.9
Докембрий, графство Льюис, Нью-Йорк . . . . .	1660	230	323	476
Докембрий, графство Ренфру, Онтарио . . . . .	948	365	174	202
Докембрий, Арендаль, Норвегия . . . . .	1230	209	381	347
<b>Другие минералы</b>				
Флюорит, девон, Гренландия . . . . .	1930	25	1600	380
Берилл, средний девон, Норвегия . . . . .	240	63	—	334
Берилл, палеозой, Массачусетс . . . . .	30	0.8	—	3250
Берилл, палеозой, Пенсильвания . . . . .	680	1.9	—	3100
Берилл, палеозой, Нью-Гэмпшир . . . . .	1280	1.2	—	94000

Таблица 116  
Возраст уранинитов по гелиевому методу

Местонахождение	Гелий, $10^{-3}$ см <sup>3</sup> /г	Уран, %	Торий, %	Возраст по гелиевому методу		Автор
				млн лет		
Колорадо . . . . .	300000	67.0	—	3.9	60	Ramsay, Travers, 1897.
Иоachimсталль . . . . .	10700	62.33	—	1.4	220	} Strutt, 1908a.
Кориваль . . . . .	10000	18.00	—	4.9	220	
Катанга . . . . .	888000	77.76	—	77.1	600	Davis, 1926.
Европ. часть СССР . . . . .	4780	65.47	—	64.2	1800	} Хлопин, 1926.
	3600	61.14	—	51.8	1800	
	381	55.27	—	6.1	1800	
Уилберфорс . . . . .	10390	53.52	2.9	1.7	1.07	Bennet, 1931.
Южная Дакота . . . . .	4350	66.90	1.89	58.6	1460	Davis, 1926.

Многие данные Урри по определению возраста пород также страдали методическими ошибками, и гелиевая шкала абсолютного возраста, предложенная Урри (Urqu, 1936), оказалась неверной, так как его результаты были завышены приблизительно вдвое (Evans et al., 1939).

В основе процесса улетучиваемости гелия, несомненно, лежит способность его к диффузии. Имеется большое количество работ по диффузии гелия, но мы отметим лишь две из них. Панет и Петерс (Paneth, Peters, 1928a, 1928b) показали, что гелий способен диффундировать через стекло при обыкновенной температуре.

По опытам Вильямса и Фергусона (Williams, Ferguson, 1922), при 500° диффузия гелия больше, чем диффузия водорода, в 30 раз.

Улетучиваемость гелия из минералов является, по-видимому, самой главной причиной получения заниженных результатов возраста, поэтому для применения гелиевого метода прежде всего требуется найти критерии сохранности гелия в минералах.

В качестве критерия применимости минерала для определения возраста гелиевым методом Герлинг (1939б) предложил рассматривать теплоты диффузии гелия. В табл. 117—118 приведены теплоты диффузии гелия из ряда минералов и показана зависимость полученных значений возраста от величины теплоты диффузии.

Т а б л и ц а 117

Теплоты диффузии и возраст по гелиевому методу (Герлинг, 1939б)

Минерал	Возраст, лет	Потери, %	Теплота диффузии, кал./моль			
			I	II	III	IV
Сплошной лопарит, 1—2 мм . .	280	10	—	34300	—	—
Пойкилитовый лопарит, 1—2 мм	170	40	22300	34000	—	—
Монацит, 0.2—0.5 мм . . . . .	852	47	6300	27800	41400	50300
Монацит, 0.1 мм . . . . .	852	47	—	28700	40500	—
Уранинит, 0.2—0.5 мм . . . . .	48	97	9600	15000	—	—

На основании этих данных Герлинг принял, что если теплота диффузии больше 35 000—40 000 кал./моль, то значения возраста не должны отличаться от истинных больше чем на 10%.

Для некоторых минералов, как следует из табл. 117, соответствует ряд значений теплот диффузии, что, по-видимому, соответствует различным формам нахождения гелия в минерале. Так, для уранинита существуют, очевидно, две формы нахождения: в нарушенных зонах минерала и в кристаллической решетке, а для монацита — четыре формы нахождения, но с чем это связано, не ясно. Можно предположить, что в данном случае имели дело не с чистым минералом, а со смесью минералов, которые и показали различные теплоты диффузии.

Аналогичные результаты получены и для самарскита (Герлинг, Владимирова, 1942). Авторами было показано, что существует три формы нахождения гелия в самарските, отвечающие теплотам диффузии гелия: 59 000, 71 000 и 81 000 кал./г-атом. Основное количество гелия отвечает теплоте диффузии 71 000 кал./г-атом.

Кроме критерия величины теплоты диффузии, Герлинг (1939а) указал на существующую зависимость между плотностью упаковки и сохранностью в нем гелия. Мерой плотности упаковки принимают объем, приходящийся на 1 атом кислорода. Теоретически наиболее плотная упаковка —  $13.9 \text{ \AA}^3$ . Основная масса породообразующих минералов обладает неплотной упаковкой. Особенно неплотную структуру имеют полевые шпаты, нефелины, слюды, кварцы. Из табл. 119 следует, что имеется зависимость между плотностью упаковки и сохранностью гелия. Эти экспериментальные данные находятся в согласии с представлением о том, что при более плотной упаковке кристалла менее вероятна потеря гелия, так как улетучиваемость гелия из минералов определяется его диффузией.

Т а б л и ц а 118

Зависимость потери гелия из минералов от теплоты диффузии гелия (Герлинг, 1939б)

Минерал	Возраст, млн лет	Потери гелия, %	Теплота диффузии, кал./моль
Уравинит . . . . .	48	97	15000
Монацит . . . . .	852	50	27800
Лонарит . . . . .	280	10	34300
Самарскит . . . . .	250	10	71000

Т а б л и ц а 119

Зависимость плотности упаковки и потери гелия из минералов (Герлинг, 1939а)

Минерал и местонахождение	Плотность упаковки, А <sup>3</sup>	Геологический возраст	Возраст по гелиевому методу, млн лет	Потери гелия, %
Альбит, Куинси, Масс., США	21.6	Девон.	49	83
Лабрадар » » »	21.4	Докембрий.	101	80—90
Известняк, Башкирия . . .	20.3	Пермь.	8	95
Известняк, Полонец-Кокульское поднятие . . . . .	20.3	Пермь.	22	88
Кварц, Куинси, Масс., США .	18.7	Девон.	86	75
Сфен, Норвегия . . . . .	18.4	} Докембрий, { 1.3 · 10 <sup>8</sup> .	352	73
Сфен » . . . . .	18.4		409	68
Сфен, Онтарио . . . . .	—	Нижний докембрий.	600	60
Доломит, Карелия . . . . .	18.0	Нижний протерозой.	577	40—50
Гематит, Ирландия . . . . .	16.7	Постэоцен.	55.5	40—50

Кивил при рассмотрении вопроса об улетучиваемости гелия ввел термин «фактор сохранности», означающий долю гелия, сохранившегося в минерале. На основании значительного числа определений возраста гелиевым методом отдельных минеральных фракций, выделенных из пород, а также ряда минералов, Кивил установил средние величины сохранности для основных породобразующих минералов (табл. 120).

Объяснение значений фактора сохранности  $> 1$  ( $> 100\%$ ) мы приведем далее.

Т а б л и ц а 120

## Фактор сохранности гелия и плотность упаковки минералов

Минерал	Фактор сохранности по Кивилу (Keevil, 1941)	Среднее *	Плотность упаковки по Герлингу (1939a)
Грапат . . . . .	0.2—2.7	0.65	15.8—18.1
Пироксен . . . . .	0.2—2.2	0.6	17.4—21.1
Роговая обманка . . . . .	0.2—3.8	0.6	
Биотит . . . . .	0.2—1.2	0.5	19.3—20.4
Магнетит . . . . .	0.2—1.2	0.5	18.5
Кварц . . . . .	0.04—1.2	0.25	18.7
Полевой шпат . . . . .	0.02—0.5	0.2	21—23

\* Среднее бралось из значений меньше 1.1.

Применение факторов сохранности в качестве поправок при определении возраста гелиевым методом дает возможность получить лишь очень приближенные значения возраста (см. данные в табл. 121). В большинстве же случаев этот метод не

Т а б л и ц а 121

## Вычисления возраста по гелиевому методу с учетом фактора сохранности (Larsen, Keevil, 1942)

Минерал	Фактор сохранности	Возраст по гелиевому методу, млн лет	Исправленный возраст по гелиевому методу, млн лет
Кварц . . . . .	0.33	60	180
Полевой шпат . . . . .	0.25	40	160
Биотит . . . . .	0.5	97	190
Роговая обманка . . . . .	0.9	200	210
		Среднее	185 ± 50

применим, так как факторы сохранности различаются в зависимости от возраста образца, генезиса, степени сохранности и т. д. Существует лишь качественная зависимость величины возраста, определенного гелиевым методом и факторами сохранности. Значительно более сложно применять фактор со-

хранности в качестве поправки при определении возраста пород, так как в этом случае для каждого из минералов, составляющих породу, имеются факторы сохранности, которые могут сильно отличаться друг от друга. Определение возраста по породе в целом обычно дает заниженное значение. По отдельным же минералам, таким, как пироксен, роговая обманка, магнетит, значения возраста могут получаться близкими к истинным.

Аналогичные результаты получены Харлсем и Гудманом (Hurley, Goodman, 1941) (табл. 122).

Таблица 122

## Диабазы триаса

Местонахождение	Содержание			Возраст по гелиевому методу, млн лет
	He, $10^{-8}$ см <sup>3</sup> /г	Ra, $10^{-12}$ г/г	Th, $10^{-6}$ г/г	
Стейтен-Айленд				
Диабаз . . . . .	0.91	0.24	2.14	62
Полевой шпат . . . . .	0.25	0.23	2.24	18
Пироксен . . . . .	1.57	0.23	2.48	105
Нью Берген				
Диабаз . . . . .	0.96	0.19	2.37	72
Полевой шпат . . . . .	0.31	0.18	1.76	23
Пироксен . . . . .	1.46	0.18	2.51	109
Эджукотер				
Диабаз . . . . .	1.02	0.14	2.08	92
Полевой шпат . . . . .	0.35	0.12	1.82	37
Пироксен . . . . .	1.37	0.14	2.36	119

Во всех приведенных случаях наибольшее значение возраста получено по пироксену и наименьшее — по полевому шпату.

Если сравнить значения факторов сохранности и величины плотности упаковки (табл. 120), то наименьший фактор сохранности должен быть у полевого шпата. Существует соответствие между фактором сохранности и величиной плотности упаковки, однако имеются и существенные расхождения. Так, для кварца, пироксена и магнетита величины плотности упаковки соответственно составляют 18.7, 19.2, 18.5, т. е. очень близки друг к другу, а факторы сохранности имеют следующие величины: 0.25, 0.6, 0.5; следовательно, по плотностям

упаковки возраст должны получаться одинаковыми, а по факторам сохранности возраст кварца должен быть резко заниженным.

На основании рассмотрения критериев пригодности минералов для определения возраста гелиевым методом легко прийти к следующим выводам: определение теплоты диффузии является плодотворным методом установления пригодности исследуемого образца, но для этого требуется большое весовое количество образца и длительные исследования. Поэтому метод определения теплоты диффузии для установления степени пригодности данного образца минерала практически не осуществим. Представления о плотности кристаллической решетки различных минералов позволяют лишь выбирать тип минералов, возраст которых может быть наиболее близким к истинному, но не позволяют делать заключение о пригодности исследуемого образца. Так, например, рекомендованные минералы с плотной кристаллической упаковкой для определения их возраста гелиевым методом — корунд, полианит, рутил, хризоберилл, топаз, кианит, алмаз, пироп, магнезит и шпидель — оказались практически непригодными для этой цели. Магнетиты же, не вошедшие в этот список минералов, по-видимому, показывают наиболее близкие к истинным результаты.

Ценным критерием пригодности минералов могут явиться экспериментальные данные по сохранности гелия, если они основаны на большом статистическом материале. Но и в этом случае мы получаем лишь некоторое представление о пригодности того или иного типа минерала, но не можем определить степень пригодности данного образца. По-видимому, косвенным методом определения пригодности отдельного образца может явиться определение коэффициента эмансирующей способности, которое позволяет оценить степень его сохранности.

Изучение эмансирующей способности гранатов, проведенное автором этой книги (Старик и др., 1955), показало, что оно может служить дополнительным критерием пригодности образцов для определения их абсолютного возраста гелиевым методом (см. стр. 383). Метод определения эмансирующей способности представляет интерес, но в этом направлении требуются дополнительные исследования. Необходимо отметить, что на сохранность гелия в минерале по аналогии с процессом эмансирования в значительной мере должна влиять форма нахождения в нем радиоэлементов, в результате распада которых образуется гелий. Форма нахождения урана и тория в минералах, где они содержатся в качестве микропримесей, не представляется достаточно ясной.

В настоящее время вряд ли можно полностью принять чисто механическое представление о том, что низкое гелиевое отношение обусловлено лишь тем, что атомы гелия благодаря своим малым размерам легко диффундируют через кристаллическую решетку любых минералов. Во всяком случае известно, что коэффициенты диффузии гелия в ненарушенных кристаллах магнетита, циркона и других могут быть чрезвычайно малы. Следовательно, отличие в поведении гелия и аргона в изученных минералах, вероятно, связано в значительной мере с формой нахождения материнских веществ — урана, тория, актиноурана и калия. С этой точки зрения более благоприятным является аргоновый метод, так как калий входит в кристаллическую решетку минералов, по которым производится определение возраста, и распределен в кристаллах равномерно. Поскольку улетачиваемость гелия зависит от формы нахождения урана и тория, то любой метод, позволяющий установить состояние материнских веществ в каком-либо образце минерала, характеризует пригодность данного образца для определения возраста.

Существенным фактором в изучении гелиевого метода определения возраста явилось открытие минералов с ненормально высоким содержанием гелия. Вопрос о причине ненормально высокого содержания гелия в бериллах обсуждался в научной литературе еще в связи с первыми определениями, произведенными Стреттом. Как показали анализы Хлопина и Абидова (1941), содержание гелия в бериллиевых, борных и литиевых минералах не зависит от радиоактивности минерала, его возраста и содержания бериллия (табл. 123, 124).

Хлопин (1949) пришел к выводу, что наличие излишка гелия связано с окклюзией гелия из магмы при кристаллизации.

Чердынцев и Козак (1949) исследовали зависимость содержания гелия в бериллах от температуры кристаллизации. В табл. 125 приведены средние данные для 40 бериллов. Зависимость, полученная авторами, как будто подтверждает мнение, что остыванию пегматитового очага сопутствует удаление летучих компонент с образованием пневматолитов и гидropневматолитов. Отсюда следует, что в низкотемпературных бериллах надо ожидать уменьшение избыточного гелия, что и было установлено на опыте. Подтверждением того, что избыточный гелий может быть захвачен при кристаллизации, являются также опытные данные Герлинга (1940), приведенные в табл. 126.

Как следует из таблицы, растворимость Не в расплаве габбро-диабазы весьма значительная — 2 мм<sup>3</sup> на 1 г расплава;

Таблица 123

Содержание гелия в бериллиевых, литиевых и борных минералах  
(Хлопин, Абидов, 1941)

Минерал	Местонахождение	Геологический возраст	Содержание бериллия, бора, лития, %	Содержание гелия, $10^{-3}$ см <sup>3</sup> /г
<b>Бериллиевые минералы</b>				
Берилл	Сибирь Европ. часть СССР Ср. Азия	Докембрий. » Палеозой. » » »	4.1	261
			4.1	384
			4.1	643
			4.1	591
			4.1	402
Бертраудит.	Сибирь	»	4.1	357
			7.4	96
Берилл	Урал	» » » » »	4.1	52
			4.1	30
			4.1	27
			4.1	23
			4.1	20
Воробьевит.	»	»	4.1	85
			4.1	6
Берилл.	Сибирь	»	5.0	4
Хризоберилл.	Урал.	»	4.1	3
Аквамарин	Сибирь	Мезозой или кайнозой.	5.0	2
			5.0	4
—	»	То же.	5.0	4
Воробьевит.	»	» »	5.0	4
Берилл.	»	» »	4.1	3
Гельвин.	»	» »	3.0	1
<b>Борные минералы</b>				
Турмалин	Европ. часть СССР. Урал. Казахская ССР.	Докембрий. Палеозой. «	2.0	0.7
			2.0	6.1
			2.0	1.5
<b>Литиевые минералы</b>				
Сподумен.	Ср. Азия.	Палеозой.	3.8	1.0
Цинвальдит.	Монголия.	Мезозой.	2.4	3.2

Таблица 124  
Избыток гелия в бериллиевых и борных минералах (Хлэппин, Абидов, 1941)

Минерал	Место-нахождение	Гелий, $10^{-3}$ см <sup>3</sup> /г	Радий, $10^{-12}$ г/г	Торий, $10^{-6}$ г/г	Радио-генный гелий, $10^{-3}$ см <sup>3</sup> /г	Избыток гелия, $10^{-3}$ см <sup>3</sup> /г
Берилл	Европ. часть СССР.	384	0.34	6.9	42.5	341
	Ср. Азия.	402	0.10		0.7	401
	Урал.	52	0.41	1.2	5.1	46
	»	30	0.02	1.0	0.9	30
	»	20	0.04	1.0	1.1	19
Воробьевит.	»	4.2	0.02		0.2	3
Хризоберилл.	»	2.2	0.04		0.3	1.9
Турмалин.	»	6.1	0.05	0.9	1.2	4.9

Примечание. Все минералы палеозойские, за исключением первого берилла, — доксмбрий.

Таблица 125  
Содержание He в бериллах в зависимости от температуры образования. Среднее для 40 бериллов (Чердынцев, Козак, 1949)

Условия кристаллизации	Число проб	He, $10^{-3}$ см <sup>3</sup> /г	Среднее
Высокая температура . . . . .	17	0.13—5.35	2.30
Средняя температура . . . . .	8	0.65—1.17	1.10
Низкая температура . . . . .	5	0.05—0.74	0.35
	7	0.02—0.64	0.25
Пневматолиты . . . . .	3	6.61—1.5	1.00

Таблица 126  
Растворимость гелия в расплавах (Герлинг, 1940)

	Температура	Давление He	He, мм <sup>3</sup> /г при 0° и нормальном давлении
Габбро-диабаз . . . . .	1300	513	1.77
	1300	716	2.68
KCl . . . . .	900	698	1.13
Габбро-диабаз * . . . . .	900	646	1.93

\* Расплав выдерживался при 900° в течение 24 час.

такое же количество удерживалось расплавом при легком понижении температуры и выдерживании при ней в течение суток.

Избыточный гелий пайден не только в бериллиевых, борных и литиевых минералах. Как следует из табл. 120, почти для всех минералов возможны излишки гелия.

Интересные данные в этом отношении получены Кивилом (табл. 127). Для всего диабаз фактор сохранности 1.86, т. е. гелия, приблизительно в два раза больше, чем следует из полученных значений для возраста.

Таблица 127

Сохранность гелия в породах и концентратах минералов из Пеллоунайф (Keevil, Jolliffe, Larsen, 1942)

Образец	Возраст по гелиевому методу, млн лет	Сохранность He	Средняя сохранность He
Диабаз . . . . .	1025	1.86	0.4
Плагиоклаз {	54	0.1	0.2
	55	0.1	0.2
	140	0.25	0.2
	430	0.73	0.2
Пироксен {	572	1.04	0.7
	1025	1.86	0.7
Оливин . . . . .	1560	2.84	0.7
Магнетит {	2110	3.64	0.5
	10000	18.2	0.5

Анализ составляющих диабаз минералов показывает, что плагиоклаз, например, содержит гелия меньше, чем следует из значения возраста, в среднем на 75%, в то время, как содержание He в магнетите в 18 раз больше нормы.

Такое различие в количествах гелия при предположении захвата гелия из магмы, по мнению авторов, находится в противоречии с обычной точкой зрения, согласно которой в магматических процессах газы концентрируются в остаточных флюидах; поэтому в полевом шпате, кристаллизующемся позднее, в атмосфере, несколько более богатой гелием, должно быть гелия больше, чем, например, в пироксене и оливине. Для объяснения этого противоречия авторы вынуждены прибегнуть к предположению, что гелий был ассоциирован не с исходной магмой, а с несколько более поздними растворами, которые ответственны за образование смеси минералов магнетита и

пльменита. По-видимому, нет необходимости прибегать к такому объяснению. Величины избыточного гелия также определяются фактором сохранности, характерным для тех или иных минералов. Вполне вероятно, что в момент кристаллизации плагиоклаз и полевой шпат содержали избыточный гелий, но из-за малой способности удерживать его, в отличие от пироксенов и магнетитов, к моменту определения гелия его потеряли.

Аналогичные результаты по избытку гелия в ряде минералов были получены Харлеем и Гудманом (Hurley, Goodman, 1943) (табл. 128).

Таблица 128  
Случаи излишков гелия (Hurley, Goodman, 1943)

Образец	He, $10^{-3}$ см <sup>3</sup> /г	Ra, $10^{-12}$ г/г	Th, $10^{-3}$ г/г	Возраст геологический	Возраст по гелиевому методу, млн лет
Диабазовый оливин, Садбери . . . . .	43.8	0.03	0.24	Докембрийский.	10000
Норит, Садбери . .	120.0	0.10	—	То же.	< 36000
Пирротин, Садбери {	3.8	0.01	0.01	»	> 12000
	2.84	0.02	0.1	»	4700

### § 3. ПРИМЕНИМОСТЬ ГЕЛИЕВОГО МЕТОДА

В результате проведенных исследований в настоящее время можно выделить те минералы, по которым получают значения возраста, близкие к истинным. В 1932 г. автор впервые указал на возможность определения возраста гелиевым методом минералов из группы ниоботанталатов. Он определил возраст хлоринита гелиевым и свинцовым методами, и полученные значения оказались в относительно хорошем согласии. Следует отметить, что определение свинцовым методом производилось без изотопного анализа свинца.

Впоследствии Герлинг и Владимирова (1942) определили возраст самарскита, и в этом случае полученное значение возраста оказалось близким к истинному. Число определений возраста минералов из группы ниоботанталатов очень ограничено, поэтому трудно сделать окончательное заключение о пригодности их для определения возраста. Во всяком случае гелиевый метод определения возраста минералов из группы ниобо-

танталатов безусловно может показывать возраст, близкий к истинному, но оценить степень его точности пока не представляется возможным. Лишь сопоставление полученных данных по гелиевому и другим методам может окончательно решить этот вопрос.

Одним из минералов с большой плотностью упаковки является гранат. Первые определения возраста, произведенные по гранатам, действительно показали хорошие результаты (Герлинг, Старик, 1942). Гелиевым методом был определен возраст двух разновозрастных интрузий Африканды и Озерной Вараки (Кольский полуостров) по шорломитам и получены значения возраста соответственно 344 и 338 млн лет. Эти результаты в пределах точности определения совпали со значением 358 млн лет, которое было получено этим же методом ранее.

Более детальные исследования применимости гелиевого метода к гранатам, проведенные автором с сотрудниками (Старик и др., 1955в), показали, что истинные значения возраста по гранатам получаются крайне редко.

Так, из 20 исследованных гранатов хорошие результаты получились лишь по шорломиту из пегматоидных щелочных пород (табл. 129).

Таблица 129

Определение возраста гранатов гелиевым методом (Старик и др., 1955в)

Гранат	He, 10 <sup>-3</sup> см <sup>3</sup> /г	U, 10 <sup>-6</sup> г/г	Th, 10 <sup>-6</sup> г/г	Предполагаемый возраст, млн лет	Возраст по гелиевому методу, млн лет
Шорломит . . . . .	269.0	28.0	130.0	350—380	375
Альмандин . . . . .	1.8	0.9	5.0	240—280	76
Спессартин {	65.0	10	1.0	1800	2600
	3.8	2.1	1.0	1800	145—160

Для объяснения подобного результата авторами было проведено исследование форм нахождения радиоактивных изотопов в минералах. Для этого были поставлены опыты по изучению выщелачиваемости радиоактивных изотопов и эманированию. Полученные данные дали возможность сравнить прочность связи радиоактивных изотопов с кристаллической структурой различных разновидностей гранатов.

В табл. 130 приведены данные по сравнительной выщелачиваемости урана и радия. Так, для шорломита относительное количество этих элементов, перешедших в раствор в одних и тех же условиях опыта, практически одинаково. Для альмандина и спессартинов наблюдалась во всех случаях преимущественная выщелачиваемость радия по сравнению с ураном. Процент выщелоченных урана и радия в этих гранатах значительно превосходит выщелачивание этих элементов для шорломита.

Таблица 130  
Выщелачиваемость радия и урана из гранатов

Гранат	1-е выщелачивание, %		2-е выщелачивание, %		3-е выщелачивание, %	
	Ra	U	Ra	U	Ra	U
Шорломит . . . . .	0.2	0.2	1.7	—	2.0	—
Альмандин . . . . .	17.0	1.4	5.2	1.1	2.5	0.3
Спессартин I . . . . .	23.0	1.2	8.2	—	2.2	—
Спессартин II . . . . .	23.0	1.7	1.6	—	2.0	—

В табл. 131 приведена зависимость между процентом выщелачиваемости и процентом потерь гелия за геологическое время и после обработки минерала кислотой.

Таблица 131  
Зависимость потерь гелия от величин эманирования и выщелачивания

Гранат	Количество выщелоченного Ra, %	K Rn	Количество потерь He, %	
			за геологическое время	после обработки кислотами
Шорломит . . . . .	0.2	0.2	0.0	0.0
Альмандин . . . . .	17.0	9.0	~ 70	~ 40
Спессартин I . . . . .	23.0	14.0	~ 90	~ 30
Спессартин II * . . . . .	23.0	9.0	—	—

\* Для данного образца обнаружена не потеря, а избыток He в количестве 40%.

Эти данные указывают на связь между формой нахождения радиоактивных изотопов и сохранностью в нем гелия за гео-

логическое время. Более равномерное распределение радиоактивных изотопов по кристаллам шорломита, что, по-видимому, может быть связано с изоморфным вхождением U и Th в кристаллическую решетку, обеспечивает большую сохранность гелия.

Гранаты часто встречаются в природе и имеют плотную кристаллическую упаковку, поэтому их использование в качестве материала для определения возраста гелиевым методом казалось весьма перспективным, но пригодные для этой цели гранаты встречаются довольно редко. Часто даже хорошо образованные гранаты содержат включения различных минералов. Особенно это характерно для контактно-метаморфических гранатов, где количество включений инородных минералов весьма велико и разнообразно.

Харлей и Гудман (Hurley, Goodman, 1943) провели многочисленные определения возраста магнетитов гелиевым методом и показали, что в большинстве случаев гелиевый возраст согласуется с возрастом, определенным другими методами, или с геологическими представлениями. Часть данных приведена в табл. 132.

Работы, проводимые в лаборатории автора, по определению абсолютного возраста гелиевым методом показали, что магнетиты часто дают значения, совпадающие с возрастом, определенным по другим минералам и находящиеся в согласии с геологическими соображениями. В табл. 133 приведены данные, полученные гелиевым методом, для магнетитов.

Магнетит Хилковского массива является аксессуарным и был найден из естественных шлихов. Геологический возраст массива установлен в пределах  $P_2-J_1$ , т. е. вероятнее всего триасовый. Кроме того, возраст был определен гелиевым методом по минералам, найденным здесь же в пегматитовых жилах; возраст оказался равным 180 и 190 млн лет соответственно. Таким образом, возраст определен в пределах 150—190 млн лет, что по современным представлениям соответствует нижнему триасу (155—185 млн лет).

Представляют интерес результаты определений возраста магнетитов для Тянь-Шаня. Магнетиты взяты из естественных речных и озерных шлихов. Они являются аксессуарными минералами каледонских гранитов Терской и Кунгей Ала-Тау. Результаты довольно близки и в среднем дают значение возраста 440 млн лет. Возраст этих же гранитов, определенный аргоновым методом, в отдельных пробах достигает 380 млн лет (Крылов, 1955; Крылов и др., 1958); и так как он определен непосредственно по породам, то возможно, что он занижен на 10—20%. На основании близости значений возрастов, опре-

Т а б л и ц а 132

## Определение возраста магнетитов (Hurley, Goodman, 1943)

Местонахождение	He, 10 <sup>-5</sup> см <sup>3</sup> /г	Ra, 10 <sup>-12</sup> г/г	Th, 10 <sup>-6</sup> г/г	Вероятный геологический возраст	Возраст по гелие- вому методу, млн лет
Дезерт-Маунд, Юта . . .	0.60	0.67	4.4	Миоцен.	17
Чизапик, Юта . . . . .	1.0	1.1	10.5	»	15
Сьерра-де-Карри- саль . . . . .	0.43	0.26	0.3	Третичный.	45
Бесши, Япония . . . . .	0.78	0.26	0.1	Мезозой.	90
Графство Батт, Ка- лифорния . . . . .	0.22	0.024	0.36	Невадский.	120
Клиппер-Гай, Кали- форния . . . . .	0.34	0.08	0.1	»	132
Бойертуан, Пен- сильвания . . . . .	1.88	0.28	1.03	Триас.	152
Лейквилл, Новая Шотландия . . . . .	1.37	0.22	0.30	»	169
Овредо, Испания . . . . .	10.5	0.67	10.6	Верхний карбон.	200
Гора Магнитная, { Урал	3.78	0.45	0.20	Верхний карбон.	240
	6.0	0.71	0.29	Верхний карбон.	245
Гора Высокая, Урал	0.80	0.05	0.23	Девон.	340
Гора Благодать, { Урал	1.24	0.08	0.23	»	365
	1.42	0.11	0.26	»	340
Эдуардс, Мичиган . . . . .	37.3	0.60	1.95	} Докем- брий.	1300
Ринаблик » . . . . .	17.4	0.30	1.13		1200
Мичигамм » . . . . .	8.65	0.13	0.40		1400
Хамболдт » . . . . .	66.6	0.98	0.24		1650
Округ Льяно, Те- хас . . . . .	5.09	0.05	0.95		1050
Дунганон, Онтарио	2.81	0.03	0.32		1450
Камберлендит, Кам- берленд, Род- Айленд . . . . .	3.7	0.02	0.50		1500
Грангесберг, Шве- ция . . . . .	18.0	0.09	2.4		1650
Фалун, Швеция . . . . .	37.9	0.56	0.1		1650

деленных аргоновым и гелиевым методами, можно считать, что в шлиховых магнетитах не наблюдается значительных потерь гелия. Это, вероятно, связано с их образованием при высоких температурах и находится в согласии с результатами Овчинникова и Шур (1951 г), которые нашли, что магнетиты магматического типа обладают примерно в три раза меньшей пористостью, чем магнетиты контактово-метасоматического типа.

Таблица 133

Возраст магнетитов по гелиевому методу (Старик, Бараповская, Жирова, Крылов, 1960а)

Местонахождение	Th, 10 <sup>-6</sup> г/г	Ra, 10 <sup>-12</sup> г/г	He, 10 <sup>-4</sup> см <sup>3</sup> /г	Возраст по гелиевому методу, млн лет
Хилок	3.4	1.9	1.17	170
	4.5	0.7	0.56	150
Бухтарминский массив, Алтай	5.6	5.0	3.76	225
	3.7	3.4	2.88	255
Убино-Белорецкий массив, Алтай . . . . .	9.8	1.0	2.31	375
Ак-Терек, Тянь-Шань . . . . .	1.1	1.4	3.35	420
Кай-Саре, Тянь-Шань . . . . .	9.5	1.5	4.02	480
Коруанду, Тянь-Шань . . . . .	17.5	1.6	4.58	440

Другой причиной хорошей сохранности гелия в шлиховых магнетитах по аналогии с сохранностью аргона в речных гальках и песке является, по-видимому, то, что в результате всех процессов разрушения магнетита природными водами остается наиболее стойкая сохраняемая часть его кристаллов.

Использование шлиховых магнетитов значительно расширяет возможности определения абсолютного возраста гелиевым методом, но этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Гелиевым методом был определен возраст большого числа образцов циркона и сфена, имевших различный геологический возраст. Часть данных, полученных Харлеем, приведены в табл. 134. При сопоставлении данных относительно сохранности гелия и активности образца было обнаружено, что в малоактивных цирконах и сфенах почти весь гелий сохранился. Намечается связь между активностью образца и величиной потерь гелия, но количественно ее установить не удалось (фиг. 98).

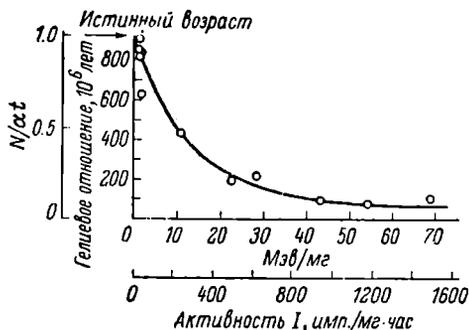
Исследования зависимости между облучением цирконов и сохранностью решетки, проводившиеся Голландом (Holland, 1954), а также работы Харлея по изучению сохранности ре-

Т а б л и ц а 134

Сопоставление сохранности гелия и нарушения решетки вследствие облучения в цирконе и сфене (Hurley, 1952; Hurley, Fairbairn, 1953)

Образец, местонахождение	Предполагаемый возраст, млн лет	Возраст по гелиевому методу, млн лет	Полное облучение, $10^{18}$ а/мг	Сохранность гелия, %
<b>Ц и р к о н ы</b>				
Сен-Петерс-Дом, Колорадо . . .	900	860	8	95
Ренфру, Онтарио	1000	880	25	88
	1000	850	25	85
Сен-Барджис, Онтарио . . . . .	1000	650	32	65
Ланарк » . . . . .	1000	940	45	94
Франклин, Нью-Джерси . . . . .	1000	339	156	34
Иденвилл, Нью-Йорк . . . . .	1000	290	166	29
Йорк-Ривер, Онтарио . . . . .	1000	420	210	42
Франклин, Нью-Джерси . . . . .	1000	316	284	32
Хаммонд, Нью-Йорк . . . . .	1000	160	394	16
Район Гламоргана, Онтарио . . . . .	1000	137	620	15
Фрезер-Майн, Онтарио . . . . .	1000	81	1030	09
Нью-Хастингс, Онтарио . . . . .	1000	104	1130	11
Халибёртон . . . . .	1000	97	1500	10
<b>С ф е н ы</b>				
Вильямсбридж, Нью-Йорк . . . . .	350	335	1	96
Тилли-Фостер, Нью-Йорк . . . . .	350	300	1	85
Иганвилл, Онтарио . . . . .	1000	670	33	67
Округ Ниписсинг, Онтарио . . . . .	1000	590	45	59
» Хастингс » . . . . .	1000	650	52	65
» Ниписсинг » . . . . .	1000	690	59	69
Севастополь » . . . . .	1000	690	66	69
Округ Хастингс » . . . . .	1000	445	79	44
Дуайер-Майн » . . . . .	1000	410	79	41
Ватсон » . . . . .	1000	480	85	48
Округ Ланарк » . . . . .	1000	260	105	26
» Ренфру » . . . . .	1000	277	125	28
Плункетс-Майн » . . . . .	1000	250	162	25
Район Линдох » . . . . .	1000	162	223	16

шетки, величины облучения и сохранности гелия позволяют надеяться на возможность в некоторых случаях применять гелиевый метод к цирконам и другим метамиктным минералам.



Фиг. 98. Зависимость гелиевого отношения в цирконах из Эссонвилль-Тори-Хилл (Онтарио) от их  $\alpha$ -активности.

Значительная работа по определению гелия в породах была проделана Ларсеном и Кивилом (Larsen, Keevil, 1942). Они проанализировали на гелий минеральные фракции пород, причем оказалось, что чаще всего порода в целом показывает заниженный возраст по гелиевому методу и наблюдается раз-

Таблица 135

Возраст минералов, выделенных из породы  
Тоналит, Лейквью, Калифорния (Larsen,  
Keevil, 1942)

Образец	He, $10^{-8}$ см <sup>3</sup> /г	Актив- ность, час.	Гелиевое отноше- ние, млн лет
Порода целиком . . . . .	2.37	0.95	77
Кварц . . . . .	0.40	0.167	74
Плагиоклаз	0.79	0.63	39
	0.32	0.22	44
	0.31	0.23	41
Биотит . . . . .	1.17	0.39	91
Роговая обманка . . . . .	5.1	0.78	220
Апатит . . . . .	79.6	56.2	43
Циркон . . . . .	$305 \pm 15$	401	23
Сфен . . . . .	254	266	30

брос данных для ряда минеральных фракций (табл. 135).

Достаточно приведенного примера определения возраста породы гелиевым методом, чтобы убедиться в невозможности такого рода определений. В настоящее время гелиевый метод может быть применен с ограничениями и лишь к минералам.

Применимость того или иного минерала к определению возраста гелиевым методом определяется большим числом факторов: сохранностью образца, плотностью упаковки кристаллической решетки, формой нахождения радиоактивных изотопов, поверхностными загрязнениями, присутствием избыточного гелия и т. д. Влияние всех этих факторов приводит к тому, что применимость гелиевого метода очень ограничена. В заключение следует указать на оригинальный путь «исправления» результатов, полученных гелиевым методом, при определении слаборадиоактивных минералов, который предложил Харлей (Hurley, 1954). Он исходил в своих представлениях из того, что основной причиной ошибок гелиевого метода являются загрязнения на поверхности минерала. Поэтому он производил последовательную обработку образца кислотой.

Если аномальные значения гелиевого возраста связаны с поверхностными включениями, то выщелачивание радиоэлементов с поверхности должно показать изменение активности поверхности. Данные, приведенные в табл. 137 (Hurley, 1950), действительно подтверждают этот вывод. Более подробно исследование было проведено на магнетитах (Hurley, 1954) (табл. 136). Активность поверхности при повторных выщелачиваниях уменьшается значительно (в 10 раз), тогда вычисленный возраст приближается к истинному.

Подобная обработка магнетитов не может быть применена для установления их правильного возраста, но она показывает, что магнетит действительно имеет поверхностные загрязнения. После первого выщелачивания поверхностная активность значительно изменяется: от 12.8 до 3.2  $\alpha/\text{см}^2 \cdot \text{час}$ , вес образца при этом изменяется незначительно. Дальнейшее выщелачивание слабо уменьшает  $\alpha$ -активность, но содержание гелия на грамм образца после второго выщелачивания увеличивается от  $17.5 \cdot 10^{-5}$  до  $19.5 \cdot 10^{-5}$   $\text{см}^3/\text{г}$ ; это, возможно, связано с тем, что происходит растворение разрушенной части магнетита, откуда гелий был ранее потерян. Поэтому «исправление» возраста происходит не только за счет уменьшения поверхностной  $\alpha$ -активности, как полагает Харлей, но, вероятно, за счет растворения наиболее разрушенной части минерала. Кроме того, может происходить выщелачивание из минерала продуктов распада урана, тория и актиноурана, следовательно,

Таблица 136

Зависимость гелиевого возраста магнетита от обработки соляной кислотой (Hurley, 1954)

Образец, местонахождение	Вес, г	Актив- ность, $\alpha/\text{см}^2 \cdot \text{час}$	He, $10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$	Возраст по гелие- вому методу, млн лет
Рудник Дин-Крик, Адирондак, докембрий:				
первоначальный образец . . .	101.9	12.8	22.4	100
1-е выщелачивание . . . . .	88.9	3.2	—	—
2-е . . . . .	70.7	2.1	17.5	470
3-е . . . . .	48.0	1.6	—	—
4-е . . . . .	30.9	1.6	18.8	660
5-е . . . . .	21.7	1.2	19.4	910
Вероятный возраст . . . . .	—	—	—	1000

Таблица 137

Изменение  $\alpha$ -активности поверхности при воздействии на нее соляной кислотой (Hurley, 1950)

Образец, местонахождение	Начальная активность, $\alpha/\text{см}^2 \cdot \text{час}$	Активность после обра- ботки кисло- той, $\alpha/\text{см}^2 \cdot \text{час}$
<b>Г р а н и т ы</b>		
Микропегматит, Садбери, докембрий . . . . .	3.4	1.14
Крейтонский гранит, Садбери . . . . .	15.7	0.73
Кин, Нью-Гэмпшир, карбон . . . . .	5.5	0.9
<b>Д и а б а з ы</b>		
Торцовый диабаз	{ 0.68 0.68	{ 0.27 0.43
Логан Сил	{ 0.76 2.0	{ 0.31 0.34
Диабаз, Садбери, докембрий . . . . .	0.74	0.53

при обработке образцов кислотой протекает ряд процессов, каждый из которых оценить в отдельности представляется очень сложным. Приведенные в табл. 137 результаты изучения  $\alpha$ -активности поверхности образцов гранита и диабазы путем воздействия на них соляной кислотой указывают на то, что значительная доля активности при этом удаляется. Но в этом случае мы тем более не можем установить, с чем была связана удаленная с поверхности минерала активность. Кроме того, из приведенных данных для торцового диабазы следует, что при одной и той же первоначальной активности ( $0.68 \text{ а/см}^2 \cdot \text{час}$ ) двух образцов после обработки кислотой получались резко отличные значения активности —  $0.27$  и  $0.43 \text{ а/см}^2 \cdot \text{час}$ ., следовательно, при вычислении возраста в зависимости от принятого значения получаются резко отличные результаты.

Поэтому метод «исправления» возраста по гелиевому методу вряд ли может быть в настоящее время принят для практического использования. В дальнейшем возможны видоизменения этого метода, например замена кислоты растворами солей; тогда может быть исключено растворение минерала. Во всяком случае этот метод «исправления» очень сложен, но представляет интерес и позволяет хотя бы качественно оценить полученные гелиевым методом цифры.

Таким образом, для определения возраста минералов и пород гелиевым методом необходимы значительные методические исследования для выяснения вероятности значений возраста, полученных для того или иного образца минерала.

Вместе с тем результаты гелиевого метода часто могут явиться добавочным подтверждением результатов, полученных другими методами, и позволяют установить минимальные значения возраста.

---

## Глава VI

### ИОНИЕВЫЙ МЕТОД

#### § 1. ОСНОВЫ МЕТОДА

Экспериментальное изучение радиоактивности современных осадочных образований позволило установить, что члены уранового, ториевого и актинового рядов находятся в этих образованиях в соотношениях, резко отличных от равновесных.

Нарушение радиоактивного равновесия в естественных радиоактивных рядах, делающее в одних случаях невозможным применение свинцового и гелиевого методов, может явиться в других случаях основным условием применимости радиоактивных методов определения геологического времени.

Таким образом, для геохронологии может быть использовано не только накопление с течением времени стабильных конечных продуктов распада, но и всевозможные явления миграции радиоактивных изотопов, приводящие к нарушению радиоактивного равновесия между членами одного и того же ряда.

В природе могут иметь место процессы, приводящие к направленной миграции какого-нибудь радиоактивного изотопа и накоплению его в определенных геологических формациях.

Если возникновение этой геологической формации происходит в течение времени, сравнимого с продолжительностью жизни данного радиоактивного изотопа, то по содержанию последнего в различных слоях изучаемого объекта можно судить о его возрасте. Обязательным условием метода является значительный избыток дочернего радиоактивного изотопа по отношению к его материнскому веществу в изучаемом геологическом образовании.

Историческими предпосылками для создания иониевого метода явились исследования, проведенные Джоли (Joly, 1908a, 1908b), в результате которых он обнаружил в верхних слоях глубоководных морских осадков из коллекции «Челленджер» очень высокие по сравнению с континентальными ма-

териалами концентрации радия. Так, например, в некоторых образцах радиоляриевого ила содержание радия достигало  $50 \cdot 10^{-12}$  г/г, в красной глине — от 13 до  $52 \cdot 10^{-12}$  г/г. Аналогичные данные были получены позднее Петтерссоном (Pettersson, 1930), Пигготом (Piggot, 1933), Пигготом и Урри (Piggot, Urry, 1941).

В табл. 138 приведены данные Пиггота и Урри по среднему содержанию радия в континентальных породах и океанических осадках.

Таблица 138

Среднее содержание радия в континентальных породах и океанических осадках (Piggot, Urry, 1941)

Континентальные породы	Ra, $10^{-12}$ г/г	Осадки океанического дна	Ra, $10^{-12}$ г/г
Граниты .	0.2—5.0	Красная глубоководная глина . . .	3—22
Базальты .	0.1—1.0		
Осадочные	0.05—0.5	Глобигериновые илы . .	3—7
		Голубой ил .	1—3

Высокие концентрации радия являются характерными не только для верхних слоев. С удалением от поверхности осадка вглубь содержание радия изменяется по сложному закону: в верхних частях кернов глубоководных морских осадков содержание радия сначала увеличивается с глубиной керна, достигает некоторой максимальной величины, а затем постепенно уменьшается до постоянного значения.

Прямые определения содержания урана в верхних слоях глубоководных морских осадков показали, что присутствующего в осадках урана слишком мало для поддержания радиоактивного равновесия с радием. Как правило, содержание урана мало изменяется с глубиной осадка.

С другой стороны, падение содержания радия с увеличением глубины осадка не может быть объяснено радиоактивным распадом самого радия, так как в этом случае наблюдалось бы более резкое уменьшение содержания радия по мере удаления от поверхности в глубину осадка, а на расстоянии нескольких сантиметров от поверхности осадка содержание радия стало бы чрезвычайно малым, так как период полураспада радия и скорость осадконакопления малы.

Для выяснения этого вопроса необходимо было произвести прямые определения концентраций урана и радия в морских водах.

Результаты, полученные Фойн и другими (Föyn et al., 1939), Косци (Koszy, 1950), Рона и Урри (Rona and Urri, 1952) и рядом других исследователей (Nakanishi, 1951; Koszy et al., 1957), подтвердили отсутствие радиоактивного равновесия в урановом ряду в океанических водах; если средняя концентрация радия в океане  $0.8 \cdot 10^{-16}$  г/мл (Pettersson, 1954), а урана соответственно  $2.5 \cdot 10^{-9}$  г/мл (Nakanishi, 1951), то отношение радия к урану в океанической воде составляет:  $\frac{0.8 \cdot 10^{-16}}{2.5 \cdot 10^{-9}} = 0.3 \cdot 10^{-7}$  (при равновесии —  $3.5 \cdot 10^{-7}$ ).

Иными словами, около 90% радия, образовавшегося из урана, растворенного в морской воде, отсутствует в океане, в то время как в глубоководных морских осадках радий находится в избытке.

Отношение радия к урану в глубоководных морских осадках, вычисленное на основании данных Старика и других (1958a), по содержанию урана и радия в поверхностных частях красной глины (табл. 139) равно  $16.5 \cdot 10^{-6}$ , что почти в 50 раз больше количества радия, отвечающего равновесному состоянию.

Таблица 139

Содержание радиоэлементов в различных точках керна морского осадка со станции № 129 (Кузнецов, 1958)

Горизонт, см	Ra, $10^{-12}$ г/г	Io, $10^{-10}$ г/г	Th, $10^{-6}$ г/г	U, $10^{-6}$ г/г	$\frac{Ra}{Io} \cdot 10^{-3}$ *
8—12.5	16.5	9.3	13.0	1.0	1.8
12.5—17.3	11.0	5.0	16.0	1.0	2.2
17.3—21.8	6.0	3.3	18.0	—	1.8
21.8—26.8	2.9	1.5	15.0	1.3	1.9
26.6—35.8	0.6	0.4	14.0	1.3	1.5
54—64	0.6	0.4	13.0	—	1.5
64—73	0.7	0.4	13.0	1.5	1.8
73—81.5	0.7	0.8	12.0	—	1.0
81.5—89.5	0.5	0.3	17.0	—	1.7
107—119	0.7	0.5	12.0	1.6	1.4
127—136	0.6	0.5	14.0	—	1.2
143—151	0.6	0.5	11.0	—	1.2
177—187	0.6	0.4	14.0	—	1.5
199—209	0.5	0.4	12.0	1.6	1.3

\* Отношение  $\frac{Ra}{Io}$  при равновесии  $1.8 \cdot 10^{-3}$

Сопоставляя отношение тория к урану в различных континентальных образованиях и морской воде, Петтерссон (Pettersson, 1937) предположил, что низкая величина этого отношения для вод океана обусловлена соосаждением изотопов тория с гидроокисями железа и марганца, выпадающими в осадок. Согласно Петтерссону, недостаток радия в морской воде и его избыток в морских осадках являются результатом осаждения на морское дно материнского элемента радия—иония.

Гипотеза Петтерссона получила полное подтверждение в работах более поздних исследователей по прямому определению изотопов тория в морских водах (Koczy et al., 1957) и морских осадках (Старик и др., 1958а; Баранов, Кузьмина, 1957, 1958; Isaac, Picciotto, 1953).

В результате проведенных исследований выяснилось, что в океане не хватает около 98% иония по сравнению с тем его количеством, которое отвечает равновесию с растворенным в океанической воде ураном. Недостатку иония в океане почти количественно соответствует избыток его в морских осадках; свыше 98% иония от равновесного его количества с ураном было найдено в поверхностных слоях глубоководных морских осадков.

Основываясь на предположении Петтерссона об осаждении иония из морской воды на морское дно, Пиггот и Урри (Piggot, Urqu, 1941) разработали иониевый метод определения возраста морских осадков.

Согласно представлениям Урри и Пиггота, ионы радиоэлементов уранового ряда, растворенные в морской воде, выпадают на дно океана в резко неравновесных соотношениях, причем иония выпадает больше, чем радия, а радия больше, чем урана. Причиной этих неравновесных соотношений, по мнению Голланда и Калпа (Holland, Kulp, 1954), является неодинаковая способность к ионному обмену урана, иония и радия.

Изучая вертикальное распределение радия в кернах глубоководных морских осадков, Урри и Пиггот установили, что в большинстве изученных ими кернов содержание радия, постепенно возрастая с удалением от поверхности осадка к нижним горизонтам, достигает максимального значения, а затем постепенно уменьшается до малой и практически постоянной величины, соответствующей радиоактивному равновесию с содержащимся в осадке ураном.

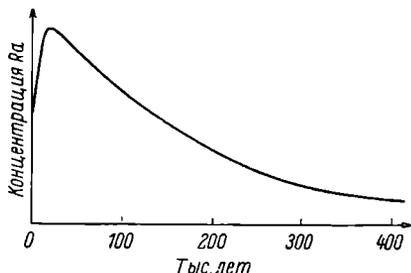
Наращение и падение содержания радия по длине керна глубоководного морского осадка являются функцией времени и зависят от начальных количеств урана, иония и радия, за-

ключенных в поверхностных частях осадка, т. е. в самых верхних горизонтах керна.

Типичная теоретическая кривая для этого случая представлена на фиг. 99.

Содержание радия в осадке отложено на оси ординат, ось абсцисс представляет собой длину керна морского осадка (в см) и является одновременно осью времени (в тысячах лет).

Предположим, что в начальный момент времени в поверхностных частях керна глубоководного морского осадка имеется соотношение между ураном, радием и ионием —  $Io > Ra > U$ .



Фиг. 99. Теоретическая «радиевая кривая» Урри и Пиггота.

Описанное выше изменение в содержании радия с глубиной керна объясняется тем, что в начальный момент времени содержание радия меньше, чем отвечающее равновесному содержанию с ионием, но со временем содержание радия возрастает, так как скорость накопления радия из иония больше скорости распада последнего.

Максимум на «радиевой кривой» соответствует достижению радиоактивного равновесия между ионием и радием; необходимый для этого интервал времени может быть определен исходя из значения периода полураспада радия ( $T_{Ra} 1620$  лет); он равен 10 000 лет, т. е. примерно 6—7 периодов полураспада радия. Количество радия, возникающее в течение этого интервала времени из присутствующего в осадках урана, очень невелико, так как, во-первых, радий может образоваться из урана только через ионий (период полураспада иония равен 83 500 лет) и, во-вторых, само содержание урана в глубоководных морских осадках крайне незначительно.

После достижения максимума на «радиевой кривой» наблюдается плавный спад в содержании радия по экспоненте с периодом полураспада иония, так как оба элемента находятся в радиоактивном равновесии. В нижних горизонтах керна «радиевая кривая» переходит в прямую линию, параллельную оси абсцисс, что соответствует установлению радиоактивного равновесия между ионием и ураном.

С этого момента содержание иония, а следовательно, и радия целиком определяется содержанием урана в морских осадках.

Так как обычно скорость накопления глубоководных морских осадков в среднем составляет 1 см/1000 лет, а период полураспада урана велик, то уменьшение в содержании урана, обусловленное его радиоактивным распадом, в кернах глубоководных морских осадков не может быть установлено современными аналитическими методами. Для фиксирования подобного падения в содержании урана потребовались бы керны в сотни метров длиной, в то время как при современной технике отбора кернов глубоководных морских осадков максимальная длина керна не превышает 34 м.

Исходя из периода полураспада иония (83 500 лет), можно установить практический интервал времени, необходимый для достижения радиоактивного равновесия между ионием и ураном.

Этот интервал определяется Урри в 400 000 лет (приблизительно 5 периодов полураспада иония). Большой интервал времени (8—9 периодов полураспада иония) не может быть определен вследствие недостаточной точности аналитических методов определения малых количеств иония и радия.

Экспериментальные «радиевые кривые», полученные Пигготом и Урри (Piggot, Urry, 1942) при изучении вертикального распределения радия в кернах глубоководных морских осадков, представлены на фиг. 100. По оси ординат отложено содержание радия в  $10^{-12}$  г/г осадка, по оси абсцисс — длина исследованных кернов глубоководных морских осадков.

Анализ приведенных на фиг. 100 «радиевых кривых» с целью преобразования единиц длины керна в интервалы времени, т. е. вычисление абсолютной скорости седиментации, требует наложения теоретической кривой *A* на экспериментальные кривые. Кривая *A* рассчитывается для каждого отдельного случая. Расчет кривых производится по методу, предложенному Урри (Urry, 1942). Эти сложные математические преобразования в большинстве случаев не оправдывают себя, поэтому следует остановиться лишь на качественной стороне вопроса.

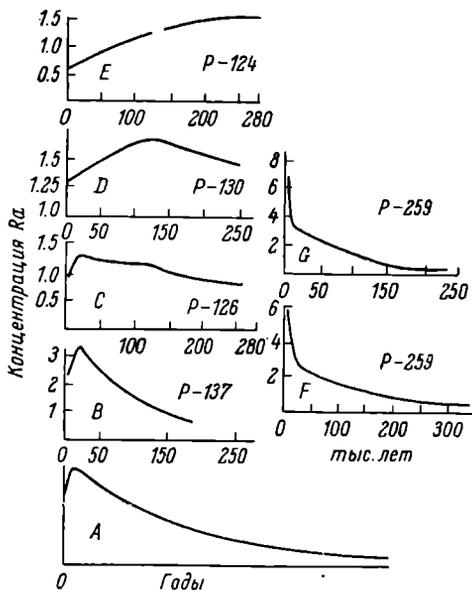
Кривая *B* по своему профилю почти подобна теоретической кривой *A*.

На кривой *C* содержание радия после максимума уменьшается гораздо медленнее, чем в случае теоретической кривой *A* и практической кривой *B*. Более медленное уменьшение содержания Ra в керне указывает на большую скорость отложения осадка.

Керны P-130 и P-124 (кривые *D* и *E*) представляют собой еще более короткие промежутки времени, следовательно, отлагаются с еще большей скоростью, чем керн P-136 (кривая *B*).

Кривая  $F$  является теоретической кривой вертикального распределения радия в керне из глубоководной красной глины, кривая  $G$  — экспериментальная кривая для того же керна.

В случае красной глубоководной глины имеется единственный пример преобладания содержания радия над содержанием иония относительно их равновесных количеств в верхних слоях морских осадков. Именно поэтому наблюдается резкий спад



Фиг. 100. Изменения концентрации радия по длине кернов.

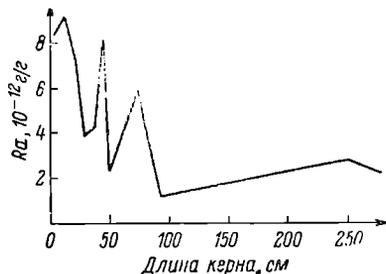
в содержании радия по мере удаления от поверхности в глубь осадка красной глины для керна P-259.

Точка перегиба соответствует достижению радиоактивного равновесия между радием и ионием, дальнейшее постепенное уменьшение в содержании радия обусловлено уже распадом иония. Радиоактивное равновесие между ураном и ионием должно установиться около 160 см ниже поверхности осадка. Это указывает на весьма малую скорость образования красной глубоководной глины.

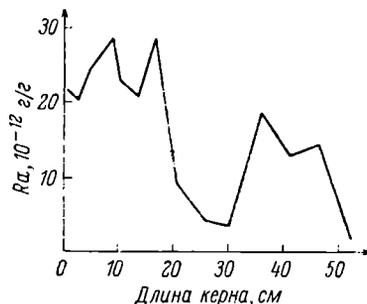
В работах Урри и Пиггота не было произведено ни одного прямого определения иония: определялся только радий и лишь в отдельных случаях были осуществлены прямые определения урана.

Количественные данные о первоначальном содержании иония и урана в самых верхних частях керна были получены графически или математической обработкой экспериментально полученных результатов по содержанию радия.

Подобные вычисления имеют смысл в том случае, если получаемые на практике результаты соответствуют теоретическим предпосылкам метода. Однако многочисленные определения радия в глубоководных морских осадках, согласно данным более поздних исследований (Kroll, 1953, 1955b; Старик и др.,



Фиг. 101. Вертикальное распределение радия в кернах со станции № 3156 (Тихий океан,  $40^{\circ}$  с. ш.,  $165^{\circ}$  в. д., глубина 5520 м).



Фиг. 102. Вертикальное распределение радия в кернах красной глубоководной глины (Тихий океан,  $02^{\circ}23'$  с. ш.,  $173^{\circ}50'$  в. д., глубина 5560 м).

1958a; Bernert, 1951), показали, что на практике очень редко получаются плавные кривые вертикального распределения радия. Чаще вертикальное распределение радия имеет более сложный вид: на «радиевой кривой» появляются вторичные максимумы, разделенные четко выраженными минимумами (фиг. 101, 102).

На фиг. 101 представлена кривая вертикального распределения радия для керна со станции № 3156 (Старик и др., 1958a); на фиг. 102 — радиевая кривая, приведенная в работе Крэнла (Kroll, 1953).

Математические уравнения, выведенные Урри, не могут быть применены для вычислений абсолютных скоростей седиментации при наличии «радиевых кривых», подобных приведенным выше.

Многочисленные данные по вертикальному распределению радия в глубоководных морских осадках, полученные в последнее время трудами ученых различных стран, заставляют пересмотреть основные условия применимости иониевого метода.

У с л о в и е 1. Содержание иония и урана в океане должно оставаться постоянным в течение интервала времени, определяемого иониевым методом, т. е. в течение  $4 \cdot 10^5$  лет.

По мнению Косци (Koczy, 1954), подавляющая масса урана, переносимая реками в океан, осаждается в участках дна, покрытых сапропелями. Если площадь, покрытая сапропелями, занимает всего лишь 5% всей площади шельфа, то и в этом случае, по расчетам Косци, переносимый реками в океан уран будет почти нацело извлечен из воды сапропелями.

Отложение урана в зоне шельфа идет с приблизительно постоянной скоростью. Так, Бирс и Гудмен (Beeges, Goodman, 1944) не обнаружили заметного отличия в отношении урана к углероду в палеозойских и современных сланцах. Рубэй (Rubey, 1951) полагает, что в течение не менее  $7 \cdot 10^7$  лет химический состав океана изменялся в очень узких пределах.

Весь содержащийся в океанической воде ионий должен образовываться в результате радиоактивного распада растворенного в воде урана, так как, согласно современным представлениям о геохимии тория, весь переносимый реками в океан торий, а следовательно и ионий, осаждается в прибрежной зоне.

Таким образом, можно полагать, что содержание иония в океане, так же как и содержание урана, оставалось приблизительно постоянным в течение времени, равного по крайней мере  $4 \cdot 10^5$  лет.

У с л о в и е 2. Миграция иония в морских осадках не должна иметь места, но если она все же происходит, то необходимо знать условия, приводящие к изменению первоначального распределения иония в морских осадках.

Ранее при формулировке основных положений иониевого метода в качестве второго условия выдвигалось требование наличия радиоактивного равновесия между радием и ионием в ядрах морских осадков (Piggot, Urry, 1941; Kröll, 1953, 1955b; Volchok, Kulp, 1957), т. е. требование об отсутствии миграции радия.

Это требование не является принципиальным условием иониевого метода и возникло в значительной мере в результате отсутствия прямых методов определения иония в морских осадках и вследствие большой простоты определения радия.

Однако косвенные вычисления содержания  $Io$  по  $Ra$  всегда менее надежны, чем прямые определения  $Io$ , ибо в их основе лежит предположение о существовании в морских осадках радиоактивного равновесия между  $Ra$  и  $Io$ .

Поэтому для получения достоверных результатов по иониевому методу совершенно необходимо производить прямые определения абсолютного содержания иония. Тогда и требо-

вание об отсутствии миграции радия по длине зерна становится совершенно излишним.

Изучение вертикального распределения иония в зернах морских осадков, произведенное Стариком и другими (1958а), показало, что иониевые кривые имеют сложный вид: на них обнаружены четко выраженные минимумы и максимумы; экспоненциальное уменьшение содержания иония с глубиной зерна наблюдается лишь в редких случаях. Подобное усложнение иониевых кривых делает невозможным определение возраста отдельных стратиграфических слоев в исследуемых зернах. Причиной, приводящей к появлению пиков на кривых вертикального распределения иония в морских осадках, может явиться миграция иония по длине зерна.

В настоящее время трудно окончательно решить, происходит ли в действительности миграция иония в морских осадках, так как до сих пор не имеется никаких прямых экспериментальных данных по изучению миграции иония в осадках дна океана.

Баранов и Кузьмина (1957, 1958) изучали вертикальное распределение тория в осадках дна океана и пришли к выводу, что постоянство в содержании тория в изученных ими зернах морских осадков доказывает отсутствие миграции тория, а следовательно, и иония по длине зерна.

Справедливость подобного заключения может быть подвергнута сомнению по следующим причинам.

1. Постоянство в вертикальном распределении тория в зернах морских осадков еще не есть довод в пользу отсутствия миграции тория по длине зерна, ибо миграция или диффузия тория по длине зерна привела бы скорее к сглаживанию пиков на «ториевой кривой», чем к их возникновению, т. е. именно к наблюдаемому постоянству концентраций тория.

2. Вывод об отсутствии миграции тория по длине зерна только тогда будет справедлив для иония — изотопа тория, если удастся доказать, что оба изотопа (торий и ионий) находятся в морских осадках в одинаковых формах.

Крэлл отрицает возможность миграции иония в морских осадках, исходя из известных представлений о химических свойствах иония.

Исследования Старика и других (1958а) показали, что в глубоководных морских осадках радий и ионий во всех изученных точках (около 50) находятся в радиоактивном равновесии.

Этих данных еще недостаточно, чтобы прийти к общему выводу об отсутствии миграции иония по длине зерна, так как время миграции или диффузии иония в морских осадках может быть сравнимо или даже превосходить интервал времени,

необходимый для установления радиоактивного равновесия между радием и ионием. Но эти данные, несомненно, говорят о том, что миграция иония, если она имеет место, чрезвычайно растянута во времени.

У с л о в и е 3. Размещение осадочного материала в керне должно определяться нормальным процессом седиментации, и не должно быть последующих нарушений первоначального состава осадка.

Изменения в общей скорости седиментации, обусловленные «нормальными причинами», т. е. увеличением массы осаждающегося материала или растворением части уже осевшего осадка (растворение карбонатов кальция и кремния и т. п.), могут быть учтены и не являются неразрешимыми трудностями при использовании иониевого метода.

Значительно сложнее учесть нарушение процесса седиментации в результате действия вторичных факторов, таких, как горизонтальный перенос осадка, обусловленный существованием эродирующих и отлагающих осадочный материал донных течений (так называемые «суспензионные потоки»).

Суспензионные потоки могут быть вызваны тектоническими явлениями на океаническом дне, а также подводным вулканизмом (Kroll, 1955b). Действие суспензионных потоков проявляется, например, в том, что верхняя часть керна глубоководного морского осадка может представлять собой древний, неактивный материал, привнесенный суспензионными потоками из других частей океанического дна. Первоначальное распределение радиоэлементов в таких кернах нарушается, и такой керн непригоден для определения возраста.

Ридель (Riedel, 1952) при изучении радиолярий в нескольких кернах большой длины обнаружил на всем протяжении кернов четвертичные радиолярии, смешанные с более поздними радиоляриями. На этом основании он сделал заключение о том, что на океаническом дне имеются места, где осадок переносится, и районы, где этот осадок накапливается, т. е. существует горизонтальный перенос осадка.

Исследуя образцы морских осадков, поднятых в Атлантическом и Тихом океанах, Ридель (Riedel, 1952), Эриксон и другие (Ericson et al., 1952) пришли к заключению, что большинство образцов морских осадков из Атлантического океана отложено суспензионными потоками; в Тихом океане сфера действия суспензионных потоков несравненно меньше.

Таким образом, 3-е условие ограничивает область применения иониевого метода, но не делает его неприменимым.

Тщательное изучение топографии дна и исследование стратиграфии и биологии взятых для проведения анализов коло-

нок морских осадков помогают выбрать образцы, пригодные для целей геохронологии.

Условие 4. Скорость осаждения иония на океаническое дно должна быть постоянной во времени, но если скорость осаждения иония меняется во времени, то мы должны знать причины, приводящие к ее изменению.

По мнению Волчок и Калпа (Volchok, Kulp, 1957), в основе механизма поступления иония в морские осадки лежит ионообменная адсорбция и абсолютная концентрация иония в осадках зависит в основном от двух факторов — минералогического (следовательно, и химического) состава осадка и его поверхности.

Исследования, проведенные рядом авторов (Volchok, Kulp, 1957; Kulp, Carr, 1952), показали, что в кернах глубоководных морских осадков поверхность осадков может изменяться в широких пределах: от 7 до 30 м<sup>2</sup> на 1 г осадка.

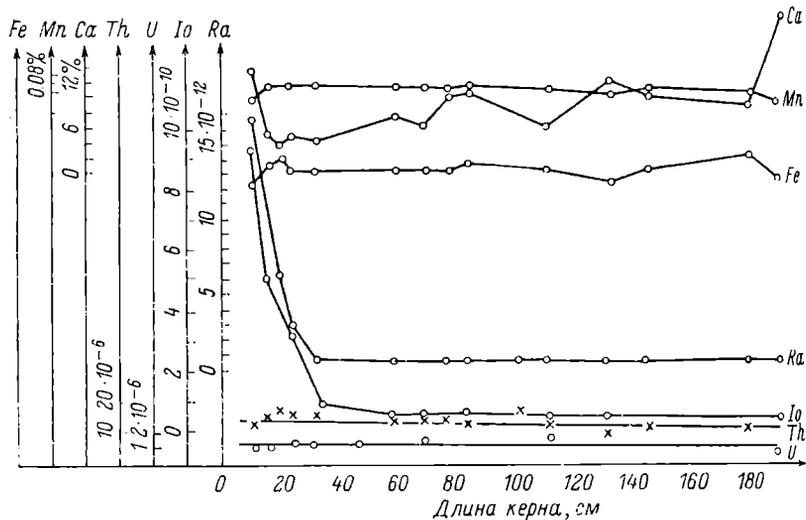
Волчок и Калп (Volchok, Kulp, 1957) изучали связь между вертикальным распределением радия и вертикальным изменением поверхности в кернах глубоководных морских осадков. При этом предполагалось, что содержание Ra характеризует содержание  $^{137}\text{Cs}$ , т. е. Ra и  $^{137}\text{Cs}$  находятся в равновесии.

Приводя сложную экспериментальную «радиевую кривую» (на «радиевой кривой» имелись вторичные максимумы, которые авторы объясняли соответствующим изменением поверхности осадка) к кривой, характерной для осадка с постоянной поверхностью, они получили вертикальное распределение радия, близкое к предсказанному теорией.

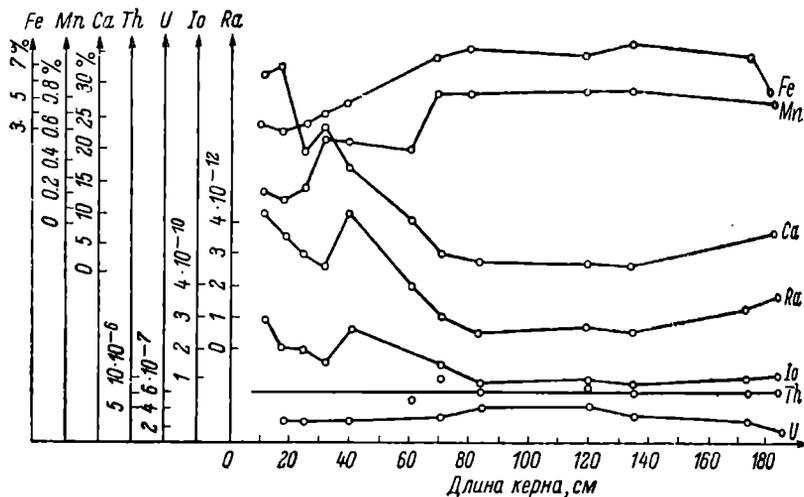
Следует отметить, однако, что в основе этих преобразований лежит допущение, что осадки с одинаковой поверхностью обладают и одинаковой ионообменной способностью.

Появление минимумов и максимумов на кривых вертикального распределения иония (фиг. 103, 104) в кернах глубоководных морских осадков делает невозможным применение иониевого метода для определения возраста отдельных горизонтов в глубоководных кернах. В этих случаях возможно произвести лишь оценку средней скорости седиментации. Изменения в содержании иония с глубиной осадка не могут быть объяснены только простым изменением поверхности осадка, как это предполагают Волчок и Калп. Вероятно, истинный процесс является значительно более сложным, и изменение поверхности осадка во времени является лишь одним из многих факторов, нарушающих постоянную поставку иония в морские осадки.

С этой точки зрения условие 4-е является самым серьезным ограничением пригодности иониевого метода для целей геохронологии.



Фиг. 103. Вертикальное распределение радия, иония, урана, тория, кальция, марганца и железа в керне со станции № 129.



Фиг. 104. Вертикальное распределение радия, иония, урана, тория, кальция, марганца и железа в керне со станции № 97.

Применение иониевого метода не может быть надежным до тех пор, пока не будет изучен механизм распределения иония на океаническом дне.

Как уже указывалось, для методических целей очень важным является вопрос о состоянии радиоактивного равновесия между радием и ионием в морских осадках. Этот вопрос имеет, кроме того, существенное геохимическое значение, так как позволяет оценить миграционные свойства радия в осадках дна океана.

Многочисленные измерения содержания радия в глубоководных морских осадках, произведенные группой Петтерссона (Kröll, 1953, 1955b), Бернерта (Bernert, 1951), Старика и других (1958a) на образцах морских осадков, показали, что плавные «радиевые кривые» являются скорее исключением, чем правилом.

Ожидаемое возрастание содержания радия от некоторой величины в поверхностном слое до максимальной величины, отвечающей радиоактивному равновесию между осаждаемым ионием и образовавшимся из него радием, в основном соблюдается.

По данным Крэлла (Kröll, 1953), максимум не соответствует теоретическому экспоненциальному уменьшению, обусловленному распадом иония. Вместо него наблюдается некоторое количество вторичных максимумов, разделенных четко выраженными минимумами.

Причиной, приводящей к нарушению радиоактивного равновесия между ионием и радием в глубоководных морских осадках, может явиться то, что радиоэлементы, оседающие на дно океана, попадают в сферу действия процессов, которые так или иначе могут изменить первоначальное распределение радиоэлементов в морском осадке.

Известно, что в основе диагенеза морских осадков лежит непрерывная миграция химических элементов (например, окислов железа и марганца) из восстановительной зоны осадка в окислительную и обратно. Миграция урана по длине зерна не может привести к возникновению пиков на «радиевых кривых», ибо содержание урана в осадках крайне незначительно. Напротив, миграция радия, так же как и иония, может нарушить состояние радиоактивного равновесия между радием и ионием и стать причиной тех минимумов и максимумов на «радиевых кривых», которые обнаружены многими исследователями.

Крэлл (Kröll, 1955b) полагает, что радий может диффундировать по длине зерна, при этом происходит отделение его от иония вследствие инертности атомов радия в момент их

возникновения из иония. Диффузия или миграция радия и приводит, по его мнению, к возникновению пиков на «радиевых кривых».

Трудно согласиться с мнением Крэлла относительно инертности атомов радия в момент их возникновения. В настоящее время хорошо известно, что атомы в момент образования весьма активны и легко образуют соединения с другими химическими элементами. С этой точки зрения следует предполагать, что радий малоподвижен в морских осадках.

Совершенно очевидно, что ответ на вопрос: происходит ли миграция радия по длине кернов морских осадков — могут дать лишь многочисленные прямые определения иония и радия в кернах морских осадков.

Первые прямые определения иония в глубоководных морских осадках были осуществлены в 1953 г. Айзак и Пиччиотто (Isaac, Picciotto, 1953) при помощи толстослойных фотографических пластинок (метод фотографической регистрации  $\alpha$ -треков). Авторы определили содержание иония в 5 образцах красной глубоководной глины из двух кернов (табл. 140).

На основании этих определений иония трудно сделать вывод о наличии радиоактивного равновесия между ионием и радием.

Таблица 140

Содержание гония и радия в морских осадках (Isaac, Picciotto, 1953)

№ керна	№ слоя	Глубина от поверхности осадка, см	Ra, $10^{-12}$ г/г	Io, $10^{-10}$ г/г	$Ra = \frac{\lambda_{Ra} N_{Ra}}{\lambda_{Io} N_{Io}}$
83	4	3.5—4.5	27.9	14	1
83	5	31.5—32.5	46.4	10	2.3
86B	11	11.5—13	38	20	1
86B	12	16.5—17.5	52	13	2
86B	13	48—49	19.1	$\leq 1$	$\geq 1$

Старик и другие (1958a) произвели прямые определения иония и радия в 9 кернах морских осадков (было проанализировано около 100 проб), поднятых в различных местах в Тихом и Индийском океанах. Наряду с вертикальным изучением содержания радия и иония в кернах были проведены прямые определения урана и тория, изучались химический и минералогический составы кернов. В табл. 143 представлены данные

по вертикальному распределению иония и радия в керне красной глубоководной глины.

На фиг. 103, 104 приведены кривые вертикального распределения радия, иония, урана, тория, кальция, марганца и железа в кернах со стапций №№ 129 и 97 (Индийский океан). Керна подняты в центральной части Индийского океана с больших глубин (4—5 тыс. м).

Сопоставление кривых вертикального распределения иония и радия, а также рассмотрение приведенных в табл. 139 экспериментальных данных показывает, что во всех экспериментальных точках ионий и радий находятся в радиоактивном равновесии.

Аналогичные данные были получены и для других исследованных кернов глубоководных морских осадков.

Для понимания возможностей и ограничений иониевого метода совершенно недостаточно данных, которые имеются в настоящее время по изучению вертикального распределения в морских осадках одного только радия.

Радий генетически связан с ураном и ионием, которые также присутствуют в морских осадках, поэтому нельзя понять геохимию радия, не зная геохимии урана и иония. При этом основным вопросом геохимии указанных элементов является вопрос о формах нахождения этих элементов в морских осадках. Например, если ионий свободно адсорбируется на частицах морских осадков, то его поведение в морских осадках определяется другими законами, чем в том случае, когда ионий заключен в частицах терригенных минералов. В первом случае изменение содержания иония в морских осадках будет определяться ионообменной адсорбцией, во втором — законами распределения терригенных минералов на морском дне. Для решения этого вопроса требуются одновременные определения иония и тория в морских осадках.

За последние годы появилось значительное количество работ, посвященных изучению геохимии радиоэлементов в морских осадках (Старик и др., 1958а; Баранов, Кузьмина, 1957, 1958; Старик и др., 1959а, 1959б). При этом изучалось вертикальное распределение не только радия, но и урана, иония и тория.

Из рассмотрения фиг. 103 и 104 следует, что вертикальное распределение иония не связано с вертикальным распределением тория, несмотря на то, что оба элемента являются изотопами.

Указанный факт может быть удовлетворительно объяснен, если считать, что формы нахождения иония и тория в морских осадках существенно различны.

Можно предположить, что ионий, возникающий из урана морской воды, адсорбирован на частицах, составляющих морские осадки, в то время как основная часть тория привносится в морские осадки с терригенными минералами.

Если предположить далее, что поступление терригенных минералов в морские осадки происходит во времени с приблизительно постоянной скоростью, то изменение содержания тория по длине керна должно отображать изменение во времени общей скорости седиментации материалов, слагающих исследуемый керн.

В керне со станции № 97 содержание тория с глубиной почти не изменяется; так же мало изменяется минералогический и механический составы. Напротив, химический состав (главным образом  $\text{CaCO}_3$ ) различных частей данного керна изменяется весьма существенно.

В том, что механизм, лежащий в основе удаления иония в морские осадки, вероятно, гораздо более сложный, чем простая физическая адсорбция, убеждает сопоставление вертикального распределения иония с вертикальным распределением кальция в керне со станции № 97: эти кривые почти полностью повторяют друг друга (фиг. 104).

Для понимания связи между поведением иония и кальция Кузнецов (1959) провел следующие опыты: к морской воде прибавлялось определенное количество индикатора на ионий —  $\text{UX}_1$ , затем в раствор вводился карбонат кальция двумя способами: 1) в виде тонко измельченного порошка природного мела; 2) карбонат кальция образовывался в самом растворе при смешении стехиометрических количеств хлористого кальция и соды, прибавлявшихся в виде чрезвычайно разбавленных растворов.

Раствор с осадком подвергался механическому перемешиванию в течение 1 часа, после чего осадок карбоната кальция отделялся от раствора центрифугированием, растворялся в соляной кислоте; активность солянокислого раствора измерялась на  $\beta$ -счетчике.

Следует отметить, что рН морской воды мало изменялся в зависимости от пути привноса карбоната кальция и соответствовал значениям для природных условий.

Результаты опытов приведены в табл. 141.

Из приведенных в табл. 141 данных следует:

1.  $\text{UX}_1$  действительно может извлекаться из морской воды карбонатом кальция.

2. Процент извлечения  $\text{UX}_1$  зависит от количества и в значительной большей мере от степени дисперсности карбоната кальция.

Таблица 141

Зависимость извлечения  $UX_1$  из морской воды от степени дисперсности карбоната кальция (Кузнецов, 1958)

№ опыта	Вещество	Количество вещества, мг	Степень дисперсности, мм	$UX_1$ , захваченный осадком, %
1	$CaCO_3$ (мел) . . . .	31.5	0.25—0.5	6
2	$CaCO_3$ (мел) . . . .	102.0	0.25—0.5	24
3	$CaCO_3$ (мел) . . . .	33.0	Меньше 0.25	70
4	$CaCO_3$ (мел) . . . .	12.0	Менее 0.01	75
5	$CaCO_3$ , образовавшийся в растворе	160.0	—	86
6	$CaCO_3$ , образовавшийся в растворе	16.0	—	70

Проведенные опыты показывают также, что  $UX_1$  удаляется в осадок адсорбционным путем: форма внесения карбоната кальция в раствор не оказывает существенного влияния на процент выделения  $UX_1$ .

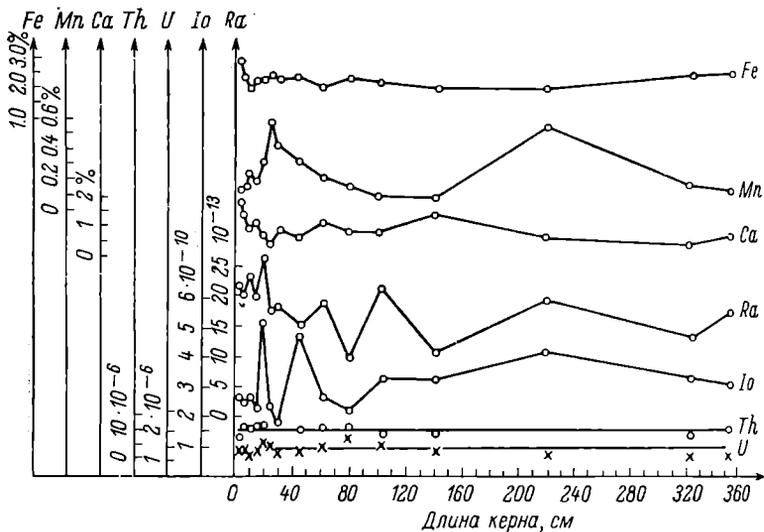
В настоящее время в литературе нет единого мнения относительно механизма, лежащего в основе удаления иония из морской воды на морское дно.

Виноградов (1944), Петтерссон (Pettersson, 1937) полагают, что в основе этого механизма лежит соосаждение иония с гидратами окислов железа и марганца.

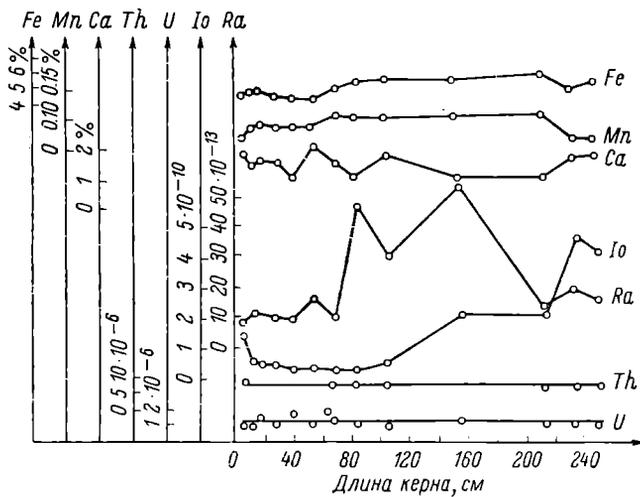
Урри (Urry, 1944), Голланд, Калп (Holland, Kulp, 1954) придерживаются иного мнения. По их предположениям, ионий удаляется из морской воды путем адсорбции на частицах осаждающегося материала.

Опыты Кузнецова подтверждают как будто вторую точку зрения. Однако в основе удаления иония из морской воды лежит, очевидно, не простая физическая адсорбция, а адсорбция, зависящая от природы осаждающихся частиц: в этом убеждает нас симбатность кривых вертикального распределения иония и кальция для кернa со станции № 97 (фиг. 104). Кривые вертикального распределения иония и тория в кернaх морских осадков, поднятых в зоне шельфа (фиг. 105) и материкового склона (фиг. 106), указывают на то, что различие в формах нахождения иония и тория типично не только для глубоководных морских осадков.

Из фиг. 105, 106 следует также, что содержание тория и урана в осадках со станций №№ 990 и 51 не изменяется с глубиной кернa. Если основная часть тория в этих осадках свя-



Фиг. 105. Вертикальное распределение радия, иония, урана, тория, кальция, марганца и железа в керне со станции № 51.



Фиг. 106. Вертикальное распределение радия, иония, урана, тория, кальция, марганца и железа в керне со станции № 990.

зана с терригенным материалом, то можно предположить, что это справедливо также и для урана. Тогда наиболее высокие концентрации урана и тория должны быть приурочены к тяжелым фракциям осадков.

Для проверки этих допущений автором с сотрудниками (Старик и др., 1959а) были поставлены следующие опыты.

Методом механического анализа пробы осадков шельфа и материкового склона были разделены на две фракции: 1) пелитовую фракцию с размером частиц меньше 0.01 мм; 2) фракцию частиц с размером более 0.01 мм.

Фракция более крупного размера была подвергнута разделению тяжелыми жидкостями на две подфракции — тяжелую и легкую.

В табл. 142 приведены результаты определения урана и тория в различных фракциях исследованных осадков.

Таблица 142

Содержание урана и тория в различных фракциях морских осадков (Старик, Кузнецов, Легин, 1959а)

Фракция	U, 10 <sup>-8</sup> г/г для осадков со станций			Th, 10 <sup>-8</sup> г/г для осадков со станций		
	192	157	206	192	157	206
Неразделенный образец . . . . .	1.5	1.6	1.6	11.5	—	12.6
Легкая . . . . .	1.3	1.2	0.5	3.9	—	10.0
Тяжелая . . . . .	25.7	46.6	5.0	192.0	—	80.0

Осадки со станций №№ 192 и 157 подняты в зоне шельфа, осадки со станции № 206 — в зоне материкового склона.

Подобные опыты не могли быть осуществлены для глубоководных морских осадков, так как содержание тяжелой фракции в глубоководных морских осадках очень мало.

С другой стороны, из предположения, что торий в глубоководных морских осадках содержится в терригенных минералах, совсем не следует, что торий должен быть приурочен в этих осадках к тяжелым фракциям. В процессе переноса в открытые части океана терригенные частицы подвергаются сложным воздействиям окружающей среды (размеры частиц уменьшаются, частицы обрастают оболочками гидроокисей и т. д.).

Все это может привести к тому, что терригенные частицы однородно распределяются по всему объему глубоководного

морского осадка, и опыты с тяжелыми фракциями не достигнут цели.

Форма нахождения урана в морских осадках также играет существенную роль.

Например, для керна со станции № 51 (фиг. 105) отношение  $Io/U$  в нижней части керна не достигает равновесного значения. В настоящее время трудно установить, связано ли это со скоростью образования осадков, слагающих этот керн, или же с направленной миграцией урана из верхних в более глубокие горизонты керна. Так как осадки, слагающие керн со станции № 51, подняты в зоне материкового склона и основная часть урана в этих осадках, согласно высказанным выше соображениям, должна быть привнесена с терригенным материалом, можно считать, что миграция урана в кернах со станции № 51 маловероятна. В таком случае причиной неравновесности отношения иония к урану могут быть быстрые темпы образования осадков, составляющих этот керн.

Ранее (стр. 406) были приведены данные, указывающие на отсутствие миграции радия по длине кернов морских осадков. Однако этот вывод, совершенно справедливый для исследованных кернов, по-видимому, не может быть распространен на все морские осадки.

Все изложенное приводит к следующему положению: для правильного понимания применимости иониевого метода необходимо знать формы нахождения урана, радия, иония и тория в морских осадках. Следовательно, без правильного понимания геохимии радиоэлементов в океане нельзя уверенно применять иониевый метод для определения возраста.

Геохимия элементов в океане является еще очень молодой областью: хорошо изучены лишь немногие элементы, в то время как сведения о большинстве других построены пока лишь на догадках и предположениях.

В особенности это приложимо к радиоэлементам. Так, Косци (Koszu, 1949) указывает, что механизм переноса тория в море совершенно неизвестен. Способность тория к гидролизу делает маловероятным перенесение его в растворимых формах, скорее всего он переносится в виде суспензий с терригенными минералами. Так как фторид тория нерастворим, то, по мнению Косци, только реки, свободные от фтора, могут переносить торий в растворимом состоянии.

Содержание фтора в морской воде относительно высокое, следовательно, основная часть растворенного в воде тория должна осаждаться уже в зоне смещения морских и речных вод.

По мнению Петтерссона (Pettersson, 1937), процессу осаждения тория благоприятствует осаждение в прибрежной зоне

гидроокиси железа. Это, по-видимому, приводит к тому, что в водах открытого океана содержание тория оказывается ничтожно малым. Прямые определения тория в морских водах (Koczy et al., 1957) показывают, что содержание тория в океане не превышает  $1-2 \cdot 10^{-9}$  г/л.

С другой стороны, содержание тория в морских осадках относительно высокое (табл. 140). Принимая во внимание соображения, изложенные ранее, можно полагать, что основная часть тория переносится в морские осадки с терригенными минералами.

Очевидно, вследствие крайне малых концентраций тория в гидросфере до настоящего времени не было произведено исследований, посвященных изучению форм нахождения тория в океане.

Распространенность урана в океане изучена несколько больше. Наличие урана в океане было впервые доказано Херрнеггером и Карлик (Herrnegger, Karlik, 1935). Более поздние исследования (Koczy, 1950; Rona, Urry, 1952), проведенные в разных местах мирового океана, подтвердили результаты Херрнеггера и Карлик: содержание урана в океанских водах равнялось  $1.1-1.3 \cdot 10^{-6}$  г/л.

Наканиши (Nakanishi, 1951), исследуя радиоактивность морских вод, омывающих берега Японии, получил данные, значительно превышающие все известные к тому времени цифры по содержанию урана в водах океана ( $2.8 \cdot 10^{-6}$  г/л).

Смит и Гримальди (Smith, Grimaldi, 1954) опубликовали значение, соответствующее  $3 \cdot 10^{-6}$  г/литр.

Стиварт и Бентли (Stewart, Bentley, 1954) разработали метод определения урана в морских водах, основанный на счете делений  $U^{235}$ . Этот метод был применен ими для определения урана в береговых пробах Тихоокеанского побережья США: содержание урана оказалось равным  $2.5 \cdot 10^{-6}$  г/л и мало изменялось с глубиной.

Рона и другие (Rona et al., 1956) применили метод изотопного разведения для определения урана в морских водах. Ими были исследованы пробы океанической воды из северных частей Тихого и Атлантического океанов. Среднее значение содержания урана в водах, согласно данным авторов, соответствует  $3.3 \cdot 10^{-6}$  г/л и является самым высоким содержанием урана в морских водах из всех значений, опубликованных до сих пор.

Рона отмечает, что концентрация урана для вод с одинаковой соленостью практически постоянна, изменения содержания урана по глубине незначительны.

Несмотря на разноречивость данных, полученных при определении урана в океанических водах, большинство исследователей согласны в оценке следующих особенностей, характерных для распределения урана в океане:

1. Содержание урана в океанических водах есть функция солености.

2. Относительные изменения в содержании урана в океане невелики.

3. Содержание урана мало изменяется с глубиной.

В результате экспериментов, проведенных Стариком и Колядиным (1957), выяснилось, что при рН, наиболее типичных для большинства океанических вод, уран находится в них в виде хорошо растворимого карбонатного комплекса. С уменьшением содержания карбонатного иона в океанических водах (рН 7.5) уран может находиться в форме продуктов гидролиза, адсорбированных на кремнийсодержащих коллоидных частицах. При этом он уходит на океаническое дно со скоростью, определяемой скоростью седиментации частиц, на которых он адсорбирован.

При наличии в океанических водах низкого окислительно-восстановительного потенциала уран может осаждаться на дно, образуя высокие концентрации.

Подобные условия существуют, по-видимому, в прибрежных водах некоторых морей (Балтийское море). Стрэм (Ström, 1948) обнаружил очень высокие концентрации урана в черных осадках шведских фиордов. Глубоководные осадки Черного моря (из сероводородной зоны) также обладают концентрацией урана, значительно превосходящей среднюю концентрацию урана в океанических осадках (Старик и др., 1959б).

Из изложенного следует, что уран в водах открытого океана весьма устойчив, следовательно, на морское дно должны оседать очень небольшие количества урана, захваченные частицами осаждающегося материала. Волчок и Калп предполагают, что в основе механизма, управляющего распределением урана на океаническом дне, лежит ионообменная адсорбция (Volchok, Kulp, 1957).

Отношение тория к урану для глубоководных океанических осадков варьирует в весьма широких пределах, но обычно оно больше 3.

Подобные вариации в отношении тория к урану могут быть объяснены существованием различных условий в каждом отдельном районе океана. Образование фораминиферовых осадков происходит в условиях, когда содержание карбонатного иона в океанических водах достаточно высоко. Это, может быть,

является причиной того, что содержание урана в фораминиферовых осадках крайне мало ( $n \cdot 10^{-7}$  г/г).

Сопоставление данных по содержанию тория и урана в морских водах и морских осадках приводит к выводу, что пути миграции тория и урана в океане различны: уран преимущественно накапливается в морских водах, тогда как торий и его изотопы концентрируются в морских осадках.

Геохимия радия аналогична геохимии щелочноземельных элементов. Первые определения радия в океанических водах были явно завышенными ( $250 \cdot 10^{-12}$  г/л) (Eve, 1909; Joly, 1908a, 1908b). Эванс, Кип и Моберг (Evans et al., 1938) показали, что содержание радия в водах океана составляет  $0.8 \cdot 10^{-13}$  г/л и несколько возрастает с глубиной.

Фойн и другие (Föyn et al., 1939) определили содержание радия в прибрежных водах Швеции: оно было довольно постоянным и соответствовало  $0.2-0.3 \cdot 10^{-13}$  г/л.

Эти результаты были подтверждены в работе Роны (Rona, 1943).

В более поздних исследованиях радиоактивности морских вод было установлено возрастание содержания радия при переходе от прибрежных к открытым частям океана (Nakanishi, 1951; Rona, Urry, 1952).

Из исследований, посвященных геохимии радиоэлементов, можно сделать следующие выводы.

1. Содержание радия в морских водах зависит от места взятия проб, глубины и солености.

2. Радиоактивное равновесие между радием и ураном в океанических водах нарушено: содержание радия составляет лишь десятую часть равновесного количества урана.

3. Радий и ионий в океане также не находятся в радиоактивном равновесии, причем радий находится в шестикратном избытке по отношению к величине, равновесной с обнаруженным в океанических водах ионием (Koczy et al., 1957).

Последний факт может быть объяснен выщелачиванием из морских осадков радия, образовавшегося из осажденного иония.

Для геохимии радия характерно извлечение его живыми организмами. В ряде работ (Evans et al., 1939; Föyn et al., 1939; Wiesner, 1938) содержатся указания на то, что многие растительные и животные организмы, обитающие в море, обладают способностью концентрировать радий в своем скелете. Концентрация радия в этих организмах в несколько раз больше, чем его концентрация в окружающей воде.

О формах нахождения радия в морских водах и осадках данных нет, но можно предположить, что радий попадает

в морские осадки путем адсорбции на взвешях. Химическое осаждение радия в виде сульфата или карбоната (Joly, 1908a, 1908b; Кац, Рабинович, 1954) маловероятно.

Содержания радия в прибрежных осадках обычно очень мало, возможно, вследствие разбавления малоактивными континентальными материалами. С удалением от берегов в открытые части океана содержание радия возрастает, достигая максимальных значений в красной глубоководной глине (табл. 143).

Т а б л и ц а 143

Содержание радия в океанических осадках южной части Индийского океана \* (Кузнецов, 1958)

1-й меридиональный разрез		2-й меридиональный разрез		3-й меридиональный разрез	
№ станции	Ra, 10 <sup>-12</sup> г/г	№ станции	Ra, 10 <sup>-12</sup> г/г	№ станции	Ra, 10 <sup>-12</sup> г/г
153	1.0	189	0.5	232	0.5
158	1.1	187	1.3	236	1.3
159	1.2	182	2.7	239	3.3
160	0.6	180	2.2	243	3.5
161	2.0	177	5.3	247	4.9
166	2.2	176	8.8	249	2.3
172	2.7	129	16.5	252	2.8
97	4.4	126	5.1	260	1.6

\* Содержание радия в океанических осадках определялось в зависимости от удаления от берега в трех меридиональных разрезах, проведенных от берегов Антарктиды в центральные части Индийского океана. В таблице станции расположены в порядке их удаления от берега (153 → 97).

Если причиной осаждения радия на океаническое дно является ионообменная адсорбция, то результаты, приведенные в табл. 143, могут быть объяснены следующим образом.

Прибрежные осадки сложены большей частью из грубых, крупнодисперсных материалов, обладающих малой поверхностью. Эти осадки не могут захватить при осаждении значительных количеств радия, почти весь обнаруженный в прибрежных осадках радий заключен в терригенных минералах.

Однако и в прибрежной зоне имеются районы, где накапливаются мелкодисперсные осадки, обладающие высокопористой внешней поверхностью; именно поэтому содержание радия в осадке со станции № 161 выше, чем для остальных прибрежных станций.

Дисперсность глубоководных морских осадков также может меняться в широком интервале. Это обстоятельство приводит к широким вариациям содержания радия в глубоководных морских осадках (табл. 143). Тем не менее, как правило, глубоководные морские осадки более мелкодисперсны, чем прибрежные, они обладают более развитой внешней поверхностью и поэтому, вероятно, содержат более высокие концентрации радия. Несомненную роль здесь играет также высота столба воды над осадком. Однако влияние величины поверхности осадка на абсолютное количество радия, захваченное из морской воды, по-видимому, является первостепенным.

Иллюстрацией этого предположения может служить следующая пример. Осадки со станций №№ 247 и 249 подняты с приблизительно одинаковых глубин (3500—4000 м) и на относительно небольшом удалении друг от друга. Однако осадки со станции № 249 сложены грубодисперсным материалом вулканического происхождения, в то время как диатомовые осадки со станции № 247 более мелкодисперсны. В соответствии с этим содержание радия в осадках со станции № 247 в 2 раза выше содержания радия в осадках со станции № 249.

Интересно отметить, что при изучении вертикального распределения радия в колонках глубоководных морских осадков многие исследователи отмечают тот факт, что минимумы в содержании радия часто совпадают с нахождением в керне прослоев грубого материала (Sanderman, Utterback, 1941).

## § 2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ТОРНИЯ, УРАНА И РАДИЯ В МОРСКИХ ОСАДКАХ

**Выбор образцов.** В работах Урри и Пиггота отмечалось, что для определения возраста образцы морских осадков должны отбираться из наиболее удаленных от берегов участков океанического дна и залегающих на значительных глубинах. При этом фактор удаленности от берегов имеет первостепенное значение.

Прибрежная зона характеризуется чрезвычайной сложностью условий осадкообразования, темпы образования осадков здесь очень высоки (десятки, а иногда и сотни сантиметров в 1000 лет). Иониевые кривые весьма сложны и не обнаруживают никакой тенденции к уменьшению содержания иония с удалением от поверхности в глубь осадка (фиг. 105).

В осадках материкового склона, скорость накопления которых существенно меньше, чем осадков прибрежной зоны, наблюдается тенденция к падению содержания иония по длине

нагревании. Раствор выпаривается до небольшого объема, после чего к раствору добавляется 100 мл горячей дистиллированной воды и равный объем насыщенного водного раствора щавелевой кислоты.

Если проба имеет малое содержание кальция, то к раствору добавляется 30—50 мг хлористого кальция. Выпавший после стояния в течение 1 часа осадок оксалата кальция отфильтровывается, промывается 1%-м раствором щавелевой кислоты, прокаливается в муфеле до карбоната и растворяется в 20—30 мл 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-й соляной кислоты.

К солянокислому раствору прибавляется равный объем концентрированного раствора аммиака, не содержащего углекислоты, и несколько капель 3%-й перекиси водорода. Осадок гидроокисей отфильтровывается, промывается слабым раствором аммиака и растворяется в горячей 5%-й соляной кислоте. К полученному раствору после достижения требуемой кислотности добавляется 10 мг  $\text{CaCl}_2$  и осаждается оксалат кальция.

Оксалат кальция пересаживается, после перевода оксалата в карбонат производится окончательное отделение изотопов тория от кальция в аммиачной среде. Автором с сотрудниками было установлено, что в щелочных средах торий количественно сорбируется на бумажных и стеклянных (шотовских) фильтрах (№ 4), в то время как кальций количественно переходит в фильтрат. Активный остаток на фильтре растворяется в 1 н. азотной кислоте, раствор подвергается электролизу для отделения изотопов тория от полиция в платиновой чашке, служащей анодом. Катодом служит платиновая пластина площадью 7.5 см<sup>2</sup>. Сила тока составляет 100 мА, напряжение 2.1 в. Продолжительность электролиза 10 час.

Раствор в платиновой чашке выпаривается досуха, небольшие количества аммонийных солей удаляются при нагревании. Активный остаток растворяется в 50%-й соляной кислоте, раствор переносится в бюкс, где выпаривается до объема 0.5 мл. Затем активный раствор наносится на платиновую мишень (площадь мишени около 10 см<sup>2</sup>), которая помещается под инфракрасную лампу.

Измерение  $\alpha$ -активности изотопов тория производится на установке типа ДА. Продолжительность измерений определяется величиной активности и в среднем составляет 2 часа.

После  $\alpha$ -измерений активный остаток растворяется в горячей азотной кислоте; для этого платиновая мишень помещается в стакан с раствором азотной кислоты (1 : 1), кипятится 5—7 мин., азотнокислый раствор переносится в стеклянную кювету, мишень многократно обмывается небольшими порциями

азотной кислоты. Затем соединенные порции кислоты прибавляются к раствору в кювете, измеряется процент выхода изотопов тория. Выход по индикатору колеблется в пределах 80—95%.

Измеренная на мишени  $\alpha$ -активность изотопов тория обусловлена четырьмя изотопами: ионием, торием, радиоторием и радиоактинием. Процент активности от  $\text{Th}^{227}$  (радиоактиния), как было показано исследованиями Айзак и Пиччиотто (Isaac, Picciotto, 1953), очень мал, поэтому им можно пренебречь, в то время как процент  $\alpha$ -активности от  $\text{Th}^{232}$  и радиотория может оказаться весьма значительным, почему должен быть определен с возможно большей степенью точности.

С этой целью необходимо брать навески морских осадков в 20 г и радиоторий определять по  $\text{ThX}$ , соосажденному с сульфатом бария. Погрешность определения  $\text{RdTh}$  не более 15%.

Торий определяется колориметрически из одной навески с ионием. После измерения процента выхода изотопов тория азотнокислый раствор выпаривается досуха, разбавлением дистиллированной водой достигается необходимая для колориметрического определения тория кислотность и определение тория производится, как описано у Томассона, Цэрри, Бирли (Thomasson et al., 1949).

Ошибка при определении тория также не превышает 15%. Определение содержания тория и радиотория в морских осадках (Старик, и др., 1958а) показало, что эти элементы находятся в радиоактивном равновесии, следовательно, можно по содержанию одного элемента определять содержание другого. Ввиду того что торий легче с необходимой степенью точности определить колориметрически, чем радиоторий радиометрически, можно производить определение в образцах морских осадков только содержание тория и по нему рассчитывать содержание радиотория.

Если концентрации тория и радиотория в морских осадках известны, нетрудно ввести количественную поправку на их долю в измеренной общей  $\alpha$ -активности.

В последнее время автором с сотрудниками разработаны более простые варианты метода определения иония.

**В т о р о й в а р и а н т.** Переведение навески ила в раствор осуществляется сплавлением образца ила с 10-кратным количеством перекиси натрия. Индикатор добавляется перед сплавлением. После выщелачивания плава горячей дистиллированной водой осадок гидроокисей отфильтровывается, промывается водой и растворяется в соляной кислоте. Кислотность раствора прибавлением концентрированной соляной кислоты

доводится до 30%, солянокислый раствор пропускается через хроматографическую колонку, заполненную смолой КУ-2 в Н-форме. При этом изотопы тория полностью отделяются от всех мешающих элементов. Для полного отделения изотопов тория от железа и марганца через хроматографическую колонку пропускается 250—300 мл 30%-го раствора соляной кислоты. Полнота вымывания железа и марганца контролируется цветными реакциями на эти элементы. Элюирование изотопов тория из хроматографической колонки осуществляется горячим (60—70°) раствором щавелевой кислоты (300 мл). Затем к раствору щавелевой кислоты прибавляется хлористый кальций (20—30 мг), выпавший осадок оксалата кальция прокаливанием при 400° переводится в карбонат и растворяется в 5%-й соляной кислоте. После отделения изотопов тория от кальция (в аммиачной среде на фильтре «синяя лента») изотопы тория наносятся на платиновую мишень и измеряются, как описано выше.

Второй вариант метода определения иония более прост и может быть применен при массовых анализах на ионий. Хроматографическому отделению тория от мешающих элементов должно предшествовать полное удаление из растворов всех анионов ( $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и т. д.), образующих с торием устойчивые комплексы.

**О п р е д е л е н и е у р а н а.** Морские илы содержат значительные количества органических соединений, препятствующих определению урана и радия, поэтому перед разложением производится прокалывание образца. Навеска прокаленного ила (0.5—1 г) помещается в платиновую чашку и обрабатывается смесью плавиковой и серной кислот, к навеске добавляется радиоактивный индикатор —  $U^{233}$ . После разложения избыток серной кислоты удаляется нагреванием. Сульфаты растворяются в горячем 5%-м растворе азотной кислоты, раствор из чашки переносится в стакан емкостью 500—600 мл. Для удаления следов органических соединений к азотнокислому раствору прибавляется несколько капель перекиси водорода, раствор кипятится. Отделение урана от ионов  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mn^{++}$  и т. д. производится осаждением аммиаком, не содержащим  $CO_2$ . Осадок гидроокисей отфильтровывается, промывается 2%-м раствором азотнокислого аммония и растворяется в 5%-м растворе азотной кислоты. Рекомендуется двухкратное переосаждение. Далее уран экстрагируется диэтиловым эфиром, и определение производится люминесцентным методом.

**О п р е д е л е н и е р а д и я.** Для перевода в раствор образцов морских илов с высоким содержанием кремнекислоты применяется следующий метод разложения. Навеска предва-

рительно прокаленного ила помещается в железный тигель, содержащий смесь расплавленной щелочи и соды в отношении 5 : 2 в десятикратном количестве по отношению к весу исследуемого образца.\* На этой стадии добавляется 0.05—0.1 г бария в качестве носителя для радия. Сплавление производится в муфеле при температуре 800—1000° не менее полчаса. Охлажденный плав переносится в стакан и выщелачивается кипящей водой. Осадок быстро фильтруют через складчатый фильтр, тщательно промывают горячим раствором 5%-й соды и растворяют в 5%-й соляной кислоте.

Объем раствора доводится до 600—700 мл водой. Сульфат бария осаждается при нагревании 10 мл 10%-го раствора серной кислоты. Осадок после отстаивания в течение часа отфильтровывается и промывается горячей водой. Переведение  $\text{BaSO}_4$  в раствор осуществляется по методу, описанному выше (гл. II, § 4), измерение радия производится эманационным методом.

При определении радия в морских илах, содержащих меньшие количества кремниевой кислоты (фораминиферовые илы), применяется более простая методика.

Предварительно прокаленная навеска ила обрабатывается при нагревании смесью плавиковой и хлорной кислот. Образовавшиеся перхлораты растворяются в 10%-й соляной кислоте, осаждение бария производится в виде сульфата.

### § 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ СКОРОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ

Вертикальное распределение радия в кернах глубоководных морских осадков имеет более сложный вид, чем «радиевые кривые», полученные ранее (Piggot, Urry, 1942). Появление вторичных максимумов, как уже указывалось, делает невозможным применение общего математического уравнения Урри для вычисления скорости седиментации иониевым методом. Вариации в вертикальном распределении радия объясняются теперь как вариации в вертикальном распределении иония.

В настоящее время еще не установлено, чем вызвано появление минимумов и максимумов на иониевых кривых: изменяющейся ли во времени поставкой иония в осадок, изменением общей скорости седиментации, горизонтальным смещением ранее отложенных слоев осадка донными течениями или миграцией иония по длине керна.

---

\* В настоящее время следует отдать предпочтение разложению илов с помощью  $\text{NH}_4\text{F}$ , которое описано на стр. 134.

В связи с этим следует очень осторожно подходить к оценке приводимых в литературе цифр по скоростям образования морских осадков. В настоящее время можно говорить только о средней скорости седиментации, а не определять скорость образования осадка в каждой отдельной части керна, как это делают некоторые авторы (Kröll, 1955b).

Имея в распоряжении данные о средней скорости образования осадков, легко перейти к их абсолютному возрасту. Для этого длина исследованного горизонта, выраженная в сантиметрах, делится на величину средней скорости седиментации (см/1000 лет). Таким образом получается абсолютный возраст горизонта в тысячах лет.

Отсутствие миграции радия в кернах глубоководных морских осадков, было доказано лишь для нескольких образцов, поэтому нельзя принимать этот факт действительным для любого случая.

Следовательно, одних определений радия в морских осадках недостаточно для получения уверенных данных о скорости седиментации. Эти определения всегда должны дополняться определениями иония, урана и тория.

В этом случае момент установления радиоактивного равновесия между ионием, радием и ураном может быть подтвержден двумя независимыми методами — по отношениям  $Ra/U$  и  $Io/U$ .

Если ниже горизонта, соответствующего достижению радиоактивного равновесия между ураном, ионием и радием, состояние радиоактивного равновесия фиксируется и в других экспериментальных точках керна, то это дает нам право утверждать, что весь вышележащий слой осадка отложился в течение интервала времени, требуемого для установления радиоактивного равновесия между ионием и ураном, т. е. порядка 350—400 тыс. лет.

Подобный метод вычисления средней скорости седиментации был применен в работе Старика и других (1958a).

Баранов и Кузьмина (1957, 1958) определяли среднюю скорость образования осадков следующим образом. В полулогарифмическом масштабе строится график зависимости содержания иония от глубины керна. По оси ординат откладывается  $\lg(Io-U)$ , по оси абсцисс — длина керна (в см). Ось абсцисс является в то же время и осью времени. Этим методом может быть определена скорость седиментации даже в тех случаях, когда длины керна недостаточно для достижения радиоактивного равновесия между ураном и ионием.

Недостатком подобных определений возраста является их слишком большая приближенность. Как правило, полуло-

гарифмическая кривая проводится как средняя между экспериментальными точками, имеющими слишком большой разброс.

Крэлл (Kröll, 1955b) предложил другой способ вычисления средней скорости седиментации, исходя из определения в глубоководных морских осадках одного только радия.

Предполагая, что весь содержащийся в верхней части керна радий происходит из иония, также присутствующего в керна, можно вычислить общее количество иония в этом слое и построить теоретическую иониевую кривую. Время, необходимое для превращения первоначального количества иония в то его количество, которое найдено экспериментальным определением радия в нижней части керна, подбирается таким образом, чтобы рассчитанное из теоретической кривой содержание иония в заданной точке совпало с найденным экспериментально в пределах некоторой погрешности. Скорость седиментации, определенная таким методом, хорошо согласуется с данными других авторов.

Петтерссон (Pettersson, 1954) предложил метод определения современной скорости седиментации,\* исходя из экспериментального определения первичного максимума на «радиевой кривой» и концентрации урана в столбе морской воды над осадком.

Количество радия в поверхностных слоях осадка, образовавшееся из растворенного в воде урана, может быть определено, если известна концентрация урана в морской воде.

При максимальной величине содержания радия на «радиевой кривой»  $5 \cdot 10^{-11}$  г на грамм осадка, образовавшегося из слоя воды толщиной в 5000 м, Петтерссон нашел, что разбавление неактивным материалом должно соответствовать средней скорости седиментации порядка 0.5 мм в 1000 лет. С другой стороны, если максимум в содержании радия зафиксирован на расстоянии 10 мм от поверхности осадка, то время, необходимое для установления радиоактивного равновесия между осевшими на морское дно радием и ионием (около 10 000 лет), дает приблизительно то же значение средней скорости седиментации.

Пиччиотто и Вильджейн (Picciotto, Wilgain, 1954) предложили использовать для определения возраста глубоководных морских осадков величину отношения  $\frac{I_0}{I_h}$  в различных точках

---

\* Под современной скоростью седиментации понимается скорость седиментации в течение интервала времени, соответствующего последним 10 000 лет. Этому же интервалу соответствует первичный максимум на радиевой кривой.

керна. Торий рассматривается в этом случае как практически стабильный элемент, в то время как ионий распадается с заметной скоростью. Метод применим, если соблюдаются следующие условия.

1. Отношение иония к торию в океане остается постоянным в рассматриваемый интервал времени ( $4.0 \cdot 10^5$  лет).

2. Торий и ионий осаждаются из морской воды на морское дно в одной и той же форме.

3. Глубоководные морские осадки не содержат обломочный материал континентального или вулканического происхождения с большим содержанием иония или тория.

Если бы эти условия выполнялись, то отношение иония к торию в любом слое колонки глубоководного морского осадка не зависело от изменений во времени поставки иония в осадок (ибо в таких же пропорциях изменялась бы и поставка тория), от изменения общей скорости осаднения и миграции иония и тория по длине керна. Это отношение зависело бы только от времени и экспоненциально уменьшалось бы с глубиной керна.

Однако рассмотрение вопроса о формах нахождения иония и тория в глубоководных морских осадках, как уже указывалось, приводит к представлению о том, что их форма нахождения, по-видимому, различна.

Как уже отмечалось, момент достижения радиоактивного равновесия между ионием и ураном фиксируется по отношениям  $Ra/U$  и  $Io/U$ . Если ионий и радий находятся в радиоактивном равновесии, то величина содержания радия характеризует содержание иония.

Так как содержание радия в морских осадках при настоящем состоянии измерительной техники может быть определено с большей степенью точности, чем содержание иония, то для определения возраста удобнее использовать отношение радия к урану. Тогда ошибки, возникающие при аналитических определениях, будут складываться из ошибок определения малых количеств урана и радия.

Содержание урана в морских осадках редко превышает  $1-2 \cdot 10^{-6}$  г/г. Этому количеству урана соответствует при равновесии  $4-6 \cdot 10^{-13}$  г радия.

Абсолютное количество радия —  $4-6 \cdot 10^{-12}$  г — может быть определено с ошибкой, не превышающей  $\pm 10\%$ . Максимальная ошибка люминесцентного определения урана составляет  $\pm 20\%$ . Следовательно, суммарная ошибка, возникающая при определении отношения  $Ra/U$ , составляет  $\pm 30\%$ .

Размеры, вес и частота отбора горизонтов, предназначенных для определения в них интересующих элементов, должны выбираться исходя из следующих соображений.

1. Желательно, чтобы размеры горизонтов были минимальными, так как при соблюдении этого условия можно отбирать максимальное количество горизонтов по колонке и получать более точные результаты.

2. Фактором, определяющим размеры отбираемых горизонтов, является их вес, так как для проведения анализов на уран, ионий, торий и другие элементы требуется в общей сложности около 40 г осадка.

3. Наиболее значительные вариации в содержании радиоэлементов в кернах глубоководных морских осадков должны наблюдаться в верхних 100 см керна: в этом интервале пробы для анализов должны отбираться наиболее часто, вплотную одна к другой.

При транспортировке и хранении линейные размеры кернов морских осадков изменяются: происходит «усыхание» кернов. Этот факт необходимо учитывать при вычислении скоростей седиментации; в каждом конкретном случае следует определять коэффициент «усыхания».

Применение прямоточной трубки для отбора кернов может привести к потере 8—10 см верхних горизонтов. Кроме того, при использовании в качестве орудия отбора образцов осадков прямоточной трубки может произойти заметное уплотнение осадочного материала по длине керна.

Эффект уплотнения кернового материала изучался Урри и Пигготом (Urri, Piggot, 1942). Проведенные ими исследования показали, что общее уплотнение, т. е. естественное уплотнение залегающего на дне материала плюс уплотнение осадка при взятии керна, не превышает 15%.

В случае применения для отбора кернов поршневой трубки нарушения, возникающие в кернах при отборе (потеря верхних горизонтов, уплотнение осадка), становятся чрезвычайно малыми.

Таким образом, основные ошибки иониевого метода определения средней скорости образования осадков связаны с недостаточной точностью аналитических определений малых количеств радиоэлементов. Однако следует отметить, что «средняя скорость» образования осадков, являясь «средней» величиной, сама по себе достаточно неопределенна, ибо при ее расчете не принимаются во внимание изменения «абсолютной» или «истинной» скорости седиментации, характерной для каждого отдельного горизонта керна.

Суммируя перечисленные выше ошибки, можно полагать, что общая ошибка, возникающая при практическом определении средней скорости седиментации, должна составлять примерно  $\pm 50\%$ .

Иониевый метод определения возраста морских осадков относительно молод. Большинство основных его положений является спорным и нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке, но перспективы, открывающиеся его применением, делают необходимым, чтобы широкие круги исследователей изучили его более детально.

Как уже отмечалось, радиоактивные методы определения скорости образования океанических осадков дают возможность оценить пока только среднюю скорость осадкообразования.

Недостаточность наших знаний о геохимии радиоактивных изотопов в мировом океане является причиной того, что мы не можем пока производить определение возраста отдельных стратиграфических слоев в ядрах океанических осадков, следовательно, и не можем количественно оценить изменения во времени скорости седиментации.

Однако уже известные данные о средней скорости седиментации в различных частях мирового океана позволяют решить ряд крупных теоретических проблем и имеют большое практическое значение.

Среди наиболее важных проблем теоретического характера стоят такие проблемы, как определение возраста морей и океанов, проблема одновременности оледенения северного и южного полушарий и т. д. Решить первую проблему можно на основе данных о мощности рыхлых отложений на дне океанов и морей и средней скорости седиментации.

Большое значение имеют сведения об абсолютном возрасте морских и океанических осадков и для изучения процессов диагенеза осадка.

Надежность данных по средней скорости седиментации, полученных с помощью радиоактивных методов, может быть проверена при сопоставлении этих данных с результатами, полученными с помощью косвенных методов определения средней скорости седиментации.

Эти косвенные методы делятся на две группы: 1) стратиграфические методы и 2) метод снабжения.

**Стратиграфические методы.** В основе стратиграфических методов лежит предположение, что то или иное геологическое событие, отпечатки которого находятся в морских и океанических осадках, происходило в течение известного нам интервала времени.

Браун (Brawn, 1913) определил скорость образования осадков в южной части Индийского океана исходя из предположения, что перекрытие красной глины в пелагических осадках глобигериновым илом отражает переход от климатических условий плейстоцена к голоцену.

Т а б л и ц а 144

## Определения средней скорости осадконакопления

Тип осадка	Средняя скорость осадкообразования, см/1000 лет	Место взятия	Применяемый метод	Автор
Айсберговые.	4.0—8.0	Индийский океан.	Понивей.	} Старик и др., 1958а.
	0.7—2.0	» »	»	
	0.5—0.7	» »	»	
Глобигериновые.	0.8—2.5	Тихий океан.	»	Баранов, Кузьмина, 1958.
	1.2	Атлантический океан.	Стратиграфический.	} Schott, 1939.
	0.7	Индийский океан.	»	
Синяя глина.	0.2	—	Метод снабжения.	Kuenen, 1937.
	0.2—5	Атлантический океан.	Понивей.	Urry, 1948.
	1—2	Тихий океан.	»	} Старик и др., 1958а.
1—3	» »	»		
Глинистые илы.	2	Атлантический океан.	»	Баранов, Кузьмина, 1957.
	0.7—1	Индийский океан.	»	Kröll, 1955в.
	0.25—0.7	» »	Стратиграфический.	Baranov, Kuzmina, 1958.
Красная глубоководная глина.	0.1—0.2	Тихий океан.	Понивей.	Schott, 1939.
	0.1	Индийский океан.	»	Kröll, 1955.
	0.3	Атлантический океан.	Стратиграфический.	Старик и др., 1958а.
	0.05—0.1	Тихий океан.	Понивей.	Schott, 1939.
	0.1—0.2	» »	»	Pettersson, 1951. Holand, Kulp, 1954.

Шотт (Schott, 1939) подсчитал скорость накопления глобигеринового ила, синей и красной глин, допуская, что определенные формы фораминифер отлагались только начиная с последнего ледникового периода (20 000 лет назад).

**Метод снабжения.** Для определения этим методом средней скорости осадкообразования необходимо знать количество осадочного материала, поступающего ежегодно в океанические бассейны, и величину поверхности океанического дна.

Первый вариант метода снабжения был дан Кларком (Clarke, 1924), который определил количество химических осадков, выпадающих ежегодно на дно мирового океана, исходя из количества солей, растворенных в речном стоке. При этом предполагалось, что лишь натрий и хлор остаются целиком в растворе.

Ломан (Lohman, 1939) пытался оценить среднюю скорость накопления осадков в северной части Атлантического океана, подсчитывая количество известковых водорослей-кокколитофорид, ежегодно погибающих под каждым квадратным метром океана.

Кюэнен (Kuennen, 1937) для расчетов средней скорости образования осадков в мировом океане рассматривал эрозию (начиная с кембрия) и снабжение океана вулканическими обломками.

В табл. 144 для сравнения приведены цифровые данные, полученные при определении средних скоростей образования осадков с помощью радиоактивных и косвенных методов.

Иониевый метод определения геологического времени является в настоящее время единственным радиоактивным методом, пригодным для абсолютного датирования событий, происходивших во второй половине четвертичного периода, в интервале от 50 до 400 тыс. лет назад.

Как и всякий метод, находящийся в стадии разработки и уточнения, он содержит еще ряд не выясненных вопросов, решение которых возможно в результате дальнейших исследований проблемы о формах нахождения радиоэлементов — U, Th, Io — в морских водах и осадках.

Успешное решение этой проблемы поможет изучить законы, лежащие в основе удаления U, Th, и Io из морской воды на морское дно, внесет ясность в вопрос о миграции радиоэлементов в морских осадках и тем самым приблизит нас к разрешению основного вопроса иониевого метода — выяснению причин, приводящих к возникновению минимумов и максимумов на иониевых кривых; тогда результаты определения скорости осадконакопления, полученные иониевым методом, станут более надежными и достоверными.

## Глава VII

### РАДИОУГЛЕРОДНЫЙ МЕТОД

#### § 1. ОСНОВЫ МЕТОДА

Углерод в природе существует в виде двух стабильных изотопов:  $C^{12}$  (98.892%) и  $C^{13}$  (1.108%). В результате воздействия космического излучения на атмосферу, как было показано Либби и его сотрудниками (Libby, 1946; Libby, 1955), образуется радиоактивный изотоп углерода  $C^{14}$  с периодом полураспада 5568 лет.

Первичное космическое излучение состоит главным образом из протонов, которые обладают значительной энергией ( $10^9$ — $10^{17}$  эв) и взаимодействуют с ядрами элементов, составляющих атмосферу. В результате ядерных реакций образуется значительное число вторичных частиц — «осколков» ядер, мезонов,  $\alpha$ -частиц, протонов и нейтронов. Быстрые нейтроны, образованные в основном в верхних слоях атмосферы (9—12 км), теряют свою энергию в результате столкновения с молекулами воздуха и захватываются ядрами азота  $N^{14}$ . Нейтроны взаимодействуют с ядрами  $N^{14}$  тремя путями.

1. Для медленных нейтронов преобладает реакция

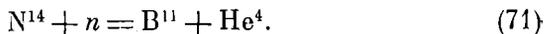


Поперечное сечение этой реакции  $\sigma_1 = 1.7 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>, что в 1000 раз превышает поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ядрами  $O^{16}$ .

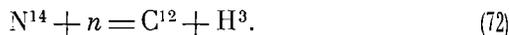
Поэтому тепловые нейтроны практически полностью вступают в реакцию с  $N^{14}$ , образуя радиоактивный изотоп углерода  $C^{14}$ .

$C^{14}$  является  $\beta$ -излучателем с периодом полураспада  $5568 \pm \pm 30$  лет (Libby, 1955).

2. Для нейтронов, энергии которых превышают 1 Мэв, преобладает реакция



3. Для нейтронов с энергиями выше 4.4 Мэв идет реакция



Поперечные сечения этих реакций равны соответственно  $10^{-25}$  и  $10^{-26}$  см<sup>2</sup> (Libby, 1955; Fireman, 1953).

Таким образом, в результате реакций (70) и (72) в атмосфере непрерывно образуются радиоактивные изотопы углерода ( $\text{C}^{14}$ ) и водорода ( $\text{H}^3$ ).

$\text{C}^{14}$  является основным продуктом взаимодействия нейтронов с атмосферой, так как поглощение нейтронов во всех конкурирующих процессах составляет не более 2—3%.

Радиоуглерод, возникающий в атмосфере, в течение нескольких часов окисляется кислородом воздуха, вследствие чего образуется радиоактивная двуокись углерода  $\text{C}^{14}\text{O}_2$ , которая затем смешивается с обычной двуокисью углерода. В результате вся атмосферная двуокись углерода становится радиоактивной.

Поглощение  $\text{CO}_2$  растениями из атмосферы в процессе фотосинтеза приводит к тому, что  $\text{C}^{14}$  попадает в растительные, а затем и в животные организмы, распределяясь по всей биосфере.

Между биосферой и атмосферой происходит непрерывный обмен  $\text{C}^{14}\text{-CO}_2$  растворяется также в воде океанов, образуя при этом бикарбонаты и карбонаты, содержащие  $\text{C}^{14}$ .

Атмосфера, биосфера и гидросфера образуют так называемый «обменный» резервуар, внутри которого непрерывно происходит круговорот углерода. В результате этого круговорота устанавливается приблизительно одинаковый изотопный состав для всего углерода обменного фонда.

Смерть организма или отложение карбонатов на дно океана означают выключение этих объектов из обменного резервуара. С этого момента происходит непрерывное уменьшение содержания  $\text{C}^{14}$  в изотопной смеси углерода за счет  $\beta$ -распада  $\text{C}^{14}$ . Зная период полураспада  $\text{C}^{14}$ , можно определить время, прошедшее с момента выключения образца из обмена, путем сравнения удельной активности образца и аналогичного живого материала. Возраст образца (точнее период времени, прошедший с момента его смерти) определяется по формуле

$$t = \tau \ln \frac{A_0}{A_t}, \quad (73)$$

где  $t$  — возраст исследуемого образца;  $\tau$  — средняя продолжительность жизни атома  $\text{C}^{14}$  (8030 лет);  $A_0$  — удельная активность углерода из современного образца;  $A_t$  — удельная активность углерода исследуемого образца.

Андерсон и Либби (Anderson, Libby, 1951) детально исследовали ряд проблем, связанных с практическим использованием  $C^{14}$  для определения возраста.

Прежде всего было определено количество  $C^{14}$ , существующее на Земле в результате действия космической радиации. Предполагая неизменность потока космических лучей за время, равное нескольким периодам полураспада  $C^{14}$  (30 000—40 000 лет), можно вычислить количество  $C^{14}$  при радиоактивном равновесии, т. е. в условиях, когда скорость образования радиоуглерода равна скорости его распада. В связи с тем что практически все нейтроны, образованные в атмосфере космическими лучами, захватываются азотом по реакции (70), можно написать условие равновесия

$$\bar{Q}S = m\lambda, \quad (74)$$

где  $\bar{Q}$  — среднее число нейтронов, образованных в 1 сек. на 1  $cm^2$  земной поверхности;  $S$  — поверхность Земли ( $5.1 \cdot 10^{18} cm^2$ );  $m$  — полное (равновесное) количество радиоуглерода на Земле;  $\lambda$  — константа распада радиоуглерода ( $1.6 \cdot 10^{11}$  расп./сек.).

Определение среднего числа нейтронов представляет значительные трудности, так как интенсивность потока нейтронов в разных точках земной поверхности различна. В основном нейтронная интенсивность зависит от высоты над уровнем моря (максимум на высоте 9—12 км) и от геомагнитной широты (максимум в районе магнитных полюсов).

Величина  $\bar{Q}$  определялась различными исследователями. Либби считал наиболее вероятным значением для  $\bar{Q}$  величину 2.6 нейтрона в 1 сек. на 1  $cm^2$  земной поверхности (Libby, 1955), тогда для запаса радиоуглерода на Земле получается значение 81  $m$ . Пфотцер (Pfoetzer, 1952) установил, что значение  $\bar{Q}$  лежит в пределах 1.9—2.5 нейтр./сек.  $\cdot cm^2$ , что соответствует количеству радиоуглерода на Земле от 55 до 74  $m$ .

Чтобы определить удельную активность углерода «обменного» фонда, необходимо знать количество «инертного» углерода ( $C^{12}$  и  $C^{13}$ ), находящегося в «обменном» резервуаре. Данные по распределению запаса обменного углерода приведены в табл. 145 (Libby, 1955; Arnold, Anderson, 1957).

В условиях равновесия активность обменного углерода, приходящаяся на 1  $cm^2$  земной поверхности, будет равна величине  $\bar{Q}$ . Поэтому удельная активность углерода обменного фонда равна  $\frac{\bar{Q} \cdot 60}{8.3}$  расп./мин. Таким образом, принятая Либби величина  $\bar{Q} = 2.6$  нейтр./ $cm^2 \cdot сек.$  соответствует значению удельной активности современного углерода 18.8 расп./мин.

По данным Ладенбурга (Ladenburg, 1952), удельная активность современного углерода равна 17.3 расп./мин. (для  $Q = 2.4$  нейтр./сек.  $\times$  см<sup>2</sup>). Пфотцер (Pftotzer, 1952)

Таблица 145  
Запас обменного углерода

Источник	Количество углерода в г/см <sup>2</sup> земной поверхности
Океан («карбонаты»)	7.25
Океан, растворенный органический углерод . . . . .	0.59
Биосфера . . . . .	0.33
Атмосфера . . . . .	0.13
Итого . . .	8.3

считает, что эта величина лежит в пределах 13.5—18 расп./мин. Следует отметить, что вычисленная таким образом удельная активность является средней удельной активностью углерода обменного фонда.

Прямые измерения удельной активности наземных образцов углерода, взятых из различных районов Земли, показали, что удельная активность не зависит ни от географической широты, ни от высоты над уровнем моря (Libby, 1955). Это означает,

что время круговорота углерода в обменном резервуаре значительно меньше средней продолжительности жизни атома С<sup>14</sup>, т. е. происходит практически полное перемешивание углерода в обменном резервуаре. Последнее замечание, по-видимому, справедливо в полной мере лишь для атмосферы и биосферы; круговорот в океанах происходит значительно медленнее.

Измерения удельной активности современного углерода, выполненные Андерсоном и Либби (Libby, 1955), дали значение 16.0 расп./мин. Эта величина близка к теоретическому значению, полученному для удельной активности современного углерода, что в известной степени указывает на правильность исходных положений углеродного метода.

Первым основным допущением, лежащим в основе углеродного метода определения возраста, является положение о постоянстве интенсивности космических лучей за период времени в несколько десятков тысяч лет. Речь идет о неизменности средних значений интенсивности за длительные промежутки времени (порядка нескольких десятков тысяч лет); кратковременные вариации интенсивности в данном случае значения не имеют. Существует ряд косвенных методов, подтверждающих правильность этого предположения. Прежде всего следует отметить, что хорошее совпадение между заранее вычисленным и найденным содержанием радиоуглерода в археологических образцах известного возраста позволяет сделать заключение

о неизменности интенсивности космических лучей за период времени около 12 000 лет (Kulp, Volchok, 1953; Libby, 1955).

Сравнение возрастов морских осадков, определенных углеродным и иониевым методами на одних и тех же образцах, также показывает, что в течение последних 35 000 лет интенсивность космических лучей оставалась постоянной с точностью до 10—20% (табл. 146).

Т а б л и ц а 146

Сравнение возрастов, полученных по иониевому и радиоуглеродному методам (Kulp, Volchok, 1953; Volchok, Kulp, 1957; Kulp, 1953a)

Образец	Возраст по иониевому методу, лет	Возраст по радиоуглеродному методу, лет
P-130-28	1100±40	1500±500
P-130-118	7000±1000	8200±800
P-130-185	15000±1000	14000±2100
P-126-24	16000±1000	17500±2000
P-126	5700±700	7100±500
P-130	15000±600	15300±1000
P-126	24800±1000	21900±2100
P-137	25000±2000	23800±2100

Следует отметить, что иониевый метод в настоящее время является менее разработанным, чем углеродный, и результаты, полученные с помощью этого метода, менее надежны (см. главу VI).

В результате исследований Крау (Crow, 1958) предположил, что расхождение между исторически известным возрастом образцов и их возрастом по  $C^{14}$  может быть объяснено изменением магнитного поля Земли во времени, следовательно, и изменением интенсивности космических лучей. Максимальное отклонение наблюдается для образцов, возраст которых составляет 2000 лет, и величина его не превышает 10%.

Вторым основным допущением радиоуглеродного метода является следующее положение: время обмена атмосферного углерода с обменным углеродом гидросферы и биосферы должно быть малым и оставаться постоянным в течение периода, охватываемого радиоуглеродным методом. В этом случае распределение радиоуглерода по различным частям обменного резервуара будет постоянным. В этом

случае радиоуглерод будет равномерно распределен по всему обменному резервуару.

Активность  $\text{CO}_2$  атмосферы в широких географических пределах, по существу, постоянна и не зависит от высоты над уровнем моря, температуры, количества осадков (Kulp, 1953a). Это является результатом интенсивной циркуляции воздушных масс, осуществляющей эффективное перемешивание горизонтальных и вертикальных слоев воздуха. Подтверждением большей скорости циркуляции в атмосфере является уменьшение удельной активности углерода вследствие сжигания ископаемого топлива в отдаленных от промышленных центров районах (Suess, 1955), а также эффект повсеместного увеличения концентрации  $\text{C}^{14}$  в результате испытаний ядерного оружия (Rafter, Fergusson, 1957a, 1957b; Broecker, Walton, 1959). Время пребывания молекул  $\text{CO}_2$  в атмосфере оценивают в 4–10 лет (Craig, 1957; Revelle, Suess, 1957).

Из атмосферы радиоуглерод попадает в процессе обменных реакций в гидросферу и биосферу.

Поскольку большая часть обменного углерода содержится в гидросфере (табл. 145), определяющим фактором интенсивности круговорота углерода является скорость его циркуляции в океане и время обмена на границе атмосфера–океан.

Измерения содержания  $\text{C}^{14}$  в бикарбонатах поверхностных вод ряда районов южного полушария (Rafter, 1955a) показали, что углерод поверхностных вод обеднен  $\text{C}^{14}$ . Вследствие этого их кажущийся возраст составляет 300 лет. Арнольд и Андерсон (Arnold, Anderson, 1957) также отмечают уменьшение удельной активности поверхностных вод по сравнению с равновесной на 4–8%. Кажущийся возраст океанических вод у поверхности можно объяснить или отсутствием изотопного равновесия между  $\text{CO}_2$  атмосферы и  $\text{HCO}_3^-$  океана (из чего следует, что для установления изотопного равновесия требуется время в несколько сотен лет), или смешением верхних слоев океана с глубинными водами (Rafter, 1955a). Поверхностные воды, исследованные Калпом (Kulp, 1953b), не показали уменьшения удельной активности углерода. По-видимому, это объясняется малой чувствительностью счетной аппаратуры, используемой в этих работах. Глубинные воды еще в большей мере обеднены радиоуглеродом и показывают в некоторых случаях мнимый возраст до 2000 лет (Kulp, 1953a). Это соответствует уменьшению удельной активности примерно на 80%.

«Возраст» поверхностных океанических вод по радиоуглероду подтверждает, что время обмена  $\text{CO}_2$  между атмосферой

и океаном достаточно велико. Работами Арнольда и Андерсона (Arnold, Anderson, 1957) было показано, что «время смешивания» углерода между атмосферой и поверхностью океана составляет 10—20 лет, а время оборота углерода во всем океане — несколько сот лет.

Еще одним доказательством значительного времени обмена углерода между атмосферой и гидросферой является несоответствие изотопного фракционирования стабильных и радиоактивных изотопов ( $C^{13}$  и  $C^{14}$ ) при переносе углерода через поверхность атмосфера—океан. Изучая отношение  $C^{13}/C^{12}$  в раковинах некоторых видов морских моллюсков, Крейг (Craig, 1957) установил обогащение их изотопом  $C^{13}$  по отношению к стандарту древесины на 2.5%. Из теоретических расчетов ожидалось, что обогащение  $C^{14}$  будет составлять соответственно 5%. Однако удельные активности одновозрастных моллюсков и стандарта оказались одинаковыми, что подтверждает предположение о времени оборота углерода между атмосферой и поверхностью океана в 300—400 лет.

Возможным объяснением заниженной удельной активности углерода океанических вод может явиться предположение о растворении осадочного углерода, мало или вовсе не содержащего  $C^{14}$  (Arnold, Anderson, 1957).

Недостаточное количество экспериментальных данных о процессе циркуляции  $CO_2$  между атмосферой и океаном не позволяет точно оценить время обмена углекислого газа в системе атмосфера—гидросфера. Тем не менее имеются основания считать, что время круговорота углерода в обменном резервуаре атмосфера—океан не превышает 1000 лет (Libby, 1955; Craig, 1957).

Между биосферой и атмосферой также имеет место обмен углерода. Растения и животные в процессе жизнедеятельности ассимилируют углерод. При распаде живого вещества, при дыхании, при сжигании угля и нефти углерод вновь возвращается в атмосферу. Среднее время жизни атома углерода в биосфере порядка 10 лет (Libby, 1955), поэтому можно полагать, что радиоуглерод равномерно распределен в системе атмосфера—биосфера. Совпадение удельных активностей углерода различного биогенного материала, взятого Андерсоном и Либби (Libby, 1955) с разных геомагнитных широт, явилось экспериментальным подтверждением большой скорости обмена между  $CO_2$  атмосферы и биосферы.

При рассмотрении вопроса об изотопной однородности углеродного обменного фонда необходимо принимать во внимание фракционирование изотопов при переходе углерода из одной части обменного резервуара в другую.

Крэйг (Craig, 1953) нашел по масс-спектрометрическим измерениям, что отношение  $C^{13}/C^{12}$  в природе колеблется в пределах 5%. Наибольшая концентрация  $C^{13}$  наблюдается в карбонатах, а наименьшая — в углеводе биосферы. Вариации отношения  $C^{13}/C^{12}$  хорошо согласуются с теоретическим расчетом констант равновесия обменных реакций изотопных молекул, откуда следует, что

$$\frac{C^{13} \text{ карбонат}}{C^{13} \text{ органический углерод}} = 1.025 \text{ (Libby, 1955).}$$

Вариации отношения  $C^{14}/C^{12}$  в природе связаны с отношением  $C^{13}/C^{12}$ . Теоретически установлено, что в процессах фракционирования изотопов фактор фракционирования для  $C^{14}$  должен быть эквивалентен фактору для  $C^{13}$ , а именно: процент обеднения или обогащения  $C^{14}$  должен быть вдвое больше, чем  $C^{13}$  (Craig, 1957).

В большом числе случаев (Rafter, 1955b) наблюдается указанное соответствие (атмосферная  $CO_2$  — углерод наземных растений). В ряде же случаев определения удельной активности  $C^{14}$  показывают отклонения значения  $C^{14}/C^{12}$  от  $C^{13}/C^{12}$ . В частности, это имеет место для современных морских растений и животных и может быть объяснено отсутствием изотопного равновесия между углеродом  $CO_2$  атмосферы и океаническими карбонатами. Эффект фракционирования изотопов необходимо учитывать при радиоуглеродном датировании. Поэтому эталоном для определения возраста по радиоуглероду должен служить аналогичный современный материал.

С конца XIX в. стало широко использоваться ископаемое топливо — каменный уголь и нефть. Поскольку эти материалы не содержат радиоуглерода, их сжигание привело к разбавлению атмосферы углекислым газом, свободным от изотопа  $C^{14}$ . По мнению Зюсса, впервые указавшего на этот эффект (Suess, 1955), в атмосфере всей планеты содержится не более 1% искусственной углекислоты. В процессе обмена  $CO_2$  из атмосферы попадает в биосферу и гидросферу. Следовательно, во всем обменном фонде должно наблюдаться обеднение изотопом  $C^{14}$ . Действительно, было показано, что удельная активность деревьев с побережья США за последние 50 лет понизилась на 3.4% (Suess, 1955).

Испытания атомного и особенно термоядерного оружия за последние 10—15 лет значительно увеличили содержание  $C^{14}$  в атмосфере. Образующиеся при взрыве водородной бомбы нейтроны захватываются атомами азота, и по ядерной реакции  $N^{14}(n, p)C^{14}$  возникает радиоуглерод. Только с 1954 по 1957 г. удельная

активность  $C^{14}$  в воздухе некоторых районов южного полушария возросла на 6.7% (Rafter, Fergusson, 1957b). В тропосфере северного полушария концентрация  $C^{14}$  за 6 лет (с 1953 по 1959 г.) повысилась на 32% (Broecker, Walton, 1959; Willis, 1960). Увеличилось содержание радиоуглерода также в растениях и животных. Де Вриз (De Vries, 1958) отметил, что удельная активность органического углерода исследованных им улиток поднялась к 1957 г. на 4.5% по сравнению с 1953 г. За это же время удельная активность молодой ливной древесины (Rafter, Fergusson, 1957a) возросла на 4.2%. Два последних примера подтверждают большую скорость распределения  $CO_2$  между атмосферой и биосферой.

В последние годы отмечается также повышение удельной активности океанических вод (Rafter, Fergusson, 1957a; Broecker, Walton, 1959).

«Эффект сжигания ископаемого топлива» и «эффект атомных и водородных бомб» необходимо принимать во внимание при выборе эталона современной активности в радиоуглеродном датировании. Целесообразно брать в качестве эталона удельную активность углерода древесины 70—100-летнего возраста, вычисленного по годичным кольцам, внося соответствующую поправку на возраст дерева.

К настоящему времени накопилось значительное количество данных, подтверждающих правильность основных положений радиоуглеродного метода; это могут иллюстрировать результаты определения возрастов по радиоуглероду для точно датированных иными методами образцов (табл. 147).

Значение возрастов в табл. 147 (графы 3 и 5) приведены к 1959 г. Образцы №№ 1—5, 10 и 13 анализированы в лаборатории Либби на первом этапе применения радиоуглеродного датирования (Libby, 1955; Ранкама, 1956). Значения возрастов для проб №№ 11, 12 и 14—21 взяты из материалов Ламонтской лаборатории (Broecker et al., 1959). Возрасты образцов №№ 6—9 определены в лаборатории автора.

Из табл. 147 видно, что в большинстве случаев значения возраста, полученные радиоуглеродным методом, хорошо совпадают с возрастом, установленным по письменным источникам или по счету годичных колец. Удовлетворительные результаты (ошибка до 20%) получаются для образцов, имеющих возраст от 300 до 25 000 лет (см. также табл. 146). Проверка на стратиграфически датированном материале подтверждает пригодность метода для определения более древних возрастов (40 000—50 000 лет).

Отсутствие в ряде случаев совпадения цифр по радиоуглеродному и иным методам датирования может быть объяснено

Т а б л и ц а 147

**Возраст исторических объектов, определенный радиоуглеродным методом**

№ образца	Образец, местонахождение	Абсолютный возраст образца, лет	Источники данных об абсолютном возрасте	Абсолютный возраст по C <sup>14</sup> , лет
1	Акация, гробница Джосера (Египет) . .	4690 ± 75	Письменные источники.	3989 ± 350
2	Кипарис, гробница Снофру (Египет) . .	4615 ± 75	То же.	4812 ± 210
3	Кедр, гробница Сезостриса III (Египет) .	3790	»	3631 ± 180
4	Сердцевина секвойи, Калифорния (США) .	2968	Дендрологический.	2720
5	Кусок дерева от пола, Сирийско-Хетский дворец (Сирия) . . .	2665 ± 50	Письменные источники.	2541 ± 150
6	Лиственница, II Пазырыкский курган (Горный Алтай) . . . . .	IV— VI вв. до н. э.	Археологические данные.	2350 ± 140
7	Лиственница, Туэктинский курган (Горный Алтай) . . . . .			
8	Береза из грабительского лаза, Туэктинский курган (Горный Алтай) . . . . .			
9	Лиственница, Катандинский курган (Горный Алтай) . . . . .			
10	Кусок дерева от гроба, эпоха Птолемея (Египет) . . . . .			
11	Обугленный хлеб, Помпея (Италия) . . . . .	1880 ± 2	То же.	1895 ± 40
12	Древесина (Гватемала)	1503 ± 10	»	1500 ± 60
13	Годичные кольца красной ели Нью-Мексико (США) . . . . .	1412	Дендрологический.	1050
14	Секвойя, Калифорния (США) . . . . .	1385 ± 5	»	1610 ± 60
15	Секвойя, Калифорния (США) . . . . .	887 ± 5	»	890 ± 50
16	Годичные кольца канадской ели (западное побережье США)	325 ± 5	»	200 ± 50

Таблица 147 (продолжение)

№ образца	Образец, местонахождение	Абсолютный возраст образца, лет	Источники данных об абсолютном возрасте	Абсолютный возраст по $C^{14}$ , лет
17	Годичные кольца канадской ели (западное побережье США)	$282 \pm 5$	Дендрологический.	$170 \pm 50$
18	Годичные кольца канадской ели (западное побережье США)	$221 \pm 5$	»	$205 \pm 40$
19	Годичные кольца канадской ели (западное побережье США)	$149 \pm 5$	»	$60 \pm 40$
20	Годичные кольца канадской ели (западное побережье США)	$135 \pm 5$	»	$100 \pm 40$
21	Годичные кольца канадской ели (западное побережье США)	$84 \pm 5$	»	$160 \pm 50$

как ненадежностью данных сравнительного метода, так и изменением концентрации  $C^{14}$  отдельных образцов в условиях их залегания.

## § 2. ОТБОР ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИЯ

Для установления абсолютного возраста по радиоуглероду могут быть использованы различные углеродсодержащие материалы. Любой образец, применяемый в радиоуглеродном датировании, должен удовлетворять следующим условиям (Olson, Broecker, 1958).

1. Концентрация  $C^{14}$  образца во время его жизни принимается равной концентрации  $C^{14}$  в аналогичном современном материале.

2. Концентрация  $C^{14}$  в углероде образца не изменялась со времени его выхода из обменного фонда никакими процессами, кроме радиоактивного распада.

Первое условие, включает вопросы:

а) постоянства космического излучения в длительные интервалы времени;

б) изотопной однородности запасов обменного углерода в атмосфере, биосфере и гидросфере;

в) разбавления атмосферной  $CO_2$  углекислым газом, образующимся при сжигании топлива;

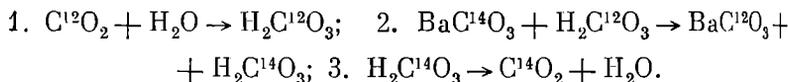
г) увеличения содержания радиоуглерода за последние годы в результате ядерных испытаний.

Второе условие требует строгого отбора образцов.

Различные датруемые объекты в зависимости от химического строения и условий залегания могут в большей или меньшей мере изменять свой первичный изотопный состав.

Содержание радиоуглерода в исследованных образцах может изменяться вследствие изотопного обмена с окружающим образцом углеродом, фракционирования изотопов в процессе разложения образцов и загрязнения посторонним углеродом с иной концентрацией  $C^{14}$  (Olson, Broecker, 1958).\*

Изотопный обмен может иметь место между углеродом образца и углеродом среды (воздух или водные растворы). Обмен двуокисью углерода между  $CO_2$  атмосферы и  $BaCO_3$  был изучен Армстронгом и Шубертом (Armstrong, Schubert, 1947) на препарате  $BaC^{14}O_3$ . Авторы установили существование в этом случае заметного обмена (активность препарата понизилась на 2.7%). Очевидно, что изотопный обмен осуществлялся по следующему механизму:



Это объяснение подтверждается тем, что при отсутствии над препаратом  $BaC^{14}O_3$  паров воды или  $CO_2$  активность не изменилась, в то время как активность  $CO_2$ , контактирующей с препаратом, оказалась равной по значению уменьшению активности препарата. Самос (Samos, 1949) также констатировал обмен между  $CO_2$  атмосферы и образцами карбоната бария.

Зюсс (Suess, 1954) проверил возможность обмена или абсорбции атмосферной  $CO_2$  на карбонате стронция, полученном из каменного угля. Препарат  $SrCO_3$  оставляли на воздухе в течение трех дней: ацетилен, полученный из  $SrCO_3$  по реакции  $SrCO_3 \rightarrow SrC_2 \rightarrow C_2H_2$  дал заметное превышение над фоном.

Аррениус и другие (Arrhenius et al., 1951) при определении возраста морских раковин установили незначительный обмен между  $CaCO_3$  раковин и допной  $CO_2$ .

Поэтому есть основание предполагать, что ракушечный материал и известковая фракция костей имеют тенденцию к об-

---

\* Возможность изменения концентрации  $C^{14}$  в процессе химической подготовки образцов к определению (фракционирование изотопов углерода в процессе синтезов, абсорбция  $CO_2$  атмосферы и загрязнение приемлемыми реактивами) здесь не учитывается.

мену углерода, содержащегося в их карбонатной структуре, на углерод  $\text{CO}_2$  почв и омывающих грунтовых вод. Вследствие этого возраст, полученный по  $\text{C}^{14}$  раковин и неорганической фракции костей, может оказаться ошибочным.

Реакции изотопного обмена ковалентно связанных органических молекул изучены пока мало. Либби предполагает, что возможность обмена углерода, содержащегося в таких веществах, как древесина, древесный уголь, ткань или обугленная кость, с атомами углерода карбонатов, бикарбонатов или  $\text{CO}_2$  среды весьма мало вероятна (Libby, 1955). Очевидно, что органическая фракция углерода костей не склонна также вступать в реакции обмена.

Важным моментом, определяющим пригодность того или иного образца для датирования по  $\text{C}^{14}$ , является возможность фракционирования изотопов углерода в процессе разрушения образца.

Следует отметить, что небольшие молекулы угля не вовлекаются в процесс гниения, ведущий к уменьшению молекулярного веса (Libby, 1955). Такие вещества, как древесина, торф, травы в известных условиях подвергаются гниению и разложению. Однако процесс гниения обычно не захватывает всех молекул объекта, поэтому, изолируя химическим путем сохранившиеся крупные молекулы, например лигнина или целлюлозы, можно избежать ошибки в последующем датировании.

Доказательством изменения ракушечного материала, по мнению Либби, является его плохая физическая сохранность (порошкообразный вид).

Среди веществ, используемых для радиоуглеродного датирования, кости и раковины имеют наибольшую вероятность претерпеть изменение изотопного состава в силу своего химического строения. Однако имеется достаточное количество данных о правильных значениях возрастов, полученных по этим материалам (Olson, Вгоескер, 1958). Проведение большого числа определений пар одновозрастных образцов, например раковина—древесина, кость—древесный уголь и т. п., позволит судить о степени сохранности подобных материалов в различных условиях и, следовательно, о надежности получаемых по ним радиоуглеродных дат.

Изотопный состав углерода образца может быть изменен и в результате загрязнения углеродсодержащим веществом иного возраста.

В ряде случаев загрязнение может быть обнаружено визуально и удалено путем механической очистки поверхности исследуемого объекта. Далекое не всегда зона проникновения

загрязнения ограничивается поверхностью образца, она может распространяться и на его структуру.

Олсон и Брекер на основании богатого экспериментального материала Ламонтской обсерватории (Olson, Вгоескер, 1958) считают, что загрязнение типичных для радиоуглеродного датирования образцов: дерева, торфа, древесного угля, обугленной кости и раковин — может быть вызвано: 1) карбонатом кальция, приносимым грунтовыми водами; 2) корнями растений в зоне залегания образца; 3) растворимыми органическими веществами, содержащимися в грунтовых водах.

Загрязнения карбонатами легко удаляются обработкой кислотами. Однако, если образец представляет собой карбонат, то под действием кислоты будет разрушаться и исследуемый объект. Поэтому загрязнения карбонатами представляют серьезную угрозу для ракушечного материала. Относительно часто встречающиеся ошибочные определения возрастов по раковинам объясняются, по-видимому, этим видом загрязнений. Однако возможность загрязнений посторонним углеродом раковин не столь велика, чтобы возраст, полученный по любому ракушечному материалу, считался ненадежным. Очевидно, большое значение имеют условия залегания образца, состав омываемых грунтовых вод. В табл. 148, взятой из работы Олсона и Брекера, приводятся доказательства совпадения дат, полученных на «надежном» органическом материале и «ненадежном» (карбонатном), для пар одновозрастных образцов.

Т а б л и ц а 148  
Даты по  $C^{14}$  для одновозрастного органического и неорганического углерода\*

№ образца	Тип образца	Возраст по $C^{14}$ , лет
1	Древесина . . . . .	$11850 \pm 250$
2	Раковина . . . . .	$12000 \pm 250$
3	Органический углерод . . . . .	$26300 \pm 1100$
4	Карбонат . . . . .	$25300 \pm 1000$
5	Древесина . . . . .	$10890 \pm 240$
6	Озерная известковая глина . . . . .	$10930 \pm 300$

\* Под органическим или неорганическим углеродом следует понимать углерод, находящийся в органической или неорганической форме.

Загрязнения образцов остатками корневой системы растений является частым случаем в практике радиоуглеродного

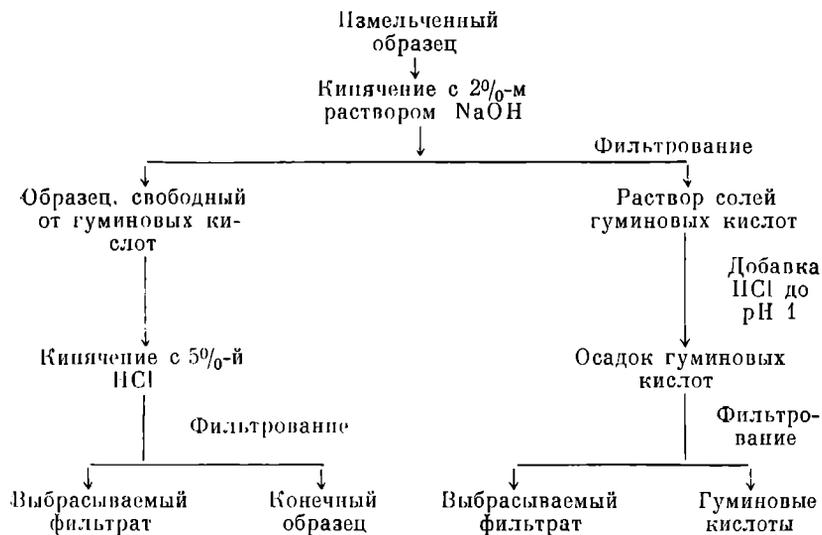
датирования. Близость химического состава корней таких образцов, как дерево и торф, не позволяет отделить их химическими методами. Однако процент содержания корней в образцах крайне мал и не дает значительной ошибки в определении возраста. Благоприятствующим в этом отношении фактором является и то, что многие археологические и геологические образцы расположены ниже зоны проникновения корневой системы.

Наиболее часто встречающийся вид загрязнений — это органические вещества (обычно гуминовые кислоты), заносимые грунтовыми водами. Следует заметить, что в ряде случаев гуминовые кислоты могут образоваться и в самом образце в процессе его разложения, но возраст исследуемого материала не будет искажен.

Форзис (Forsyth, 1947) показал, что гуминовые кислоты образуются в результате гидролиза и окисления природного лигнина. Очевидно, большую роль в этом процессе играет биологическая активность бактерий.

Важным свойством гуминовых кислот является их растворимость в щелочных растворах. На этом основано удаление гуминовых кислот из образцов дерева, древесного угля и торфа, предназначенных для углеродного датирования.

Олсон и Брекер дают следующую схему выделения гуминовых кислот из углеродсодержащих материалов:



Образец, обработанный по приведенной схеме, свободен от гуминовых кислот и карбонатных загрязнений.

Интересное сравнение возрастов, полученных по торфу, древесине, некоторым образцам почв и по выделенным из этих объектов гуминовым кислотам, проведено в Ламонтской обсерватории (табл. 149).

Т а б л и ц а 149

**Гуминовые кислоты в пробах для радиоуглеродного датирования**

№ образца	Тип образца	Возраст по «чистому» образцу, лет	Возраст по гуминовой кислоте, лет
1	Почва . . .	2900 ± 130	2000 ± 150
2	Торф . . .	4650 ± 150	4700 ± 150
3	Почва . . .	8150 ± 150	5300 ± 100
4	Торф . . .	7350 ± 650	8350 ± 200
5	Почва . . .	10600 ± 260	10900 ± 280
6	Дерево . .	39000 ± 2600	39000 ± 2000
7	Дерево . .	>32000	>36000
8	Почва . . .	>34000	>41000
9	Дерево . .	>34000	>41000

Из табл. 149 видно, что в большинстве приведенных случаев гуминовые кислоты показывают возраст, равный (в пределах ошибки измерений) возрасту самого образца. Это свидетельствует о том, что гуминовые кислоты являются продуктами разложения самого исследуемого объекта. Однако для двух образцов (№№ 1 и 3) возраст по гуминовым кислотам значительно моложе. Это позволяет предположить, что имело место проникновение в исследуемый материал гуминовых кислот из окружающей среды.

Возможность присутствия в пробах для датирования по  $C^{14}$  органических загрязнений можно, по-видимому, объяснить ряд завышенных цифр для возрастов проб, из которых не были удалены гуминовые кислоты.

Различные материалы, используемые для радиоуглеродного датирования, в зависимости от условий их залегания могут давать результаты разной степени достоверности. Если исследуемый материал извлечен с достаточной глубины, куда не могут проникать корни растений и где он защищен от процессов выветривания, то такой образец является более надежным, чем образец, расположенный на поверхности или близко от нее.

Образцы, залегающие в горизонтах, не подверженных действию грунтовых вод, содержащих углерод в органической и неорганической форме, являются более пригодным материалом для радиоуглеродного датирования, чем пробы из слоев, омываемых подземными водами.

Большое значение в вопросе сохранности образцов имеет биологическая активность в зоне их залегания. В результате жизнедеятельности микробов, бактерий и грибковых культур образцы могут получать извне посторонний углерод и изменить изотопный состав в результате процессов гниения. Очевидно, зоны вечной мерзлоты являются малоприспособленными для жизнедеятельности микроорганизмов. Поэтому весьма мало вероятно, чтобы образцы из указанных районов изменяли концентрацию  $C^{14}$  в результате биологической активности.

Если представляется возможность выбора материалов для датирования по  $C^{14}$ , находящихся в нормальных условиях, то с точки зрения надежности образцов, целесообразна следующая последовательность (Libby, 1955):

- 1) древесный уголь или обугленное вещество;
- 2) древесина;
- 3) травы, ткани и торф;
- 4) рога, зубы;
- 5) раковины;
- 6) кости.

На предварительной обработке указанных материалов ввиду ее важности для получения достоверных результатов следует остановиться подробнее.

Все без исключения образцы, поступающие на анализ  $C^{14}$ , должны быть тщательно осмотрены для обнаружения видимых глазом загрязнений поверхности. Всевозможные посторонние включения (корни растений, комки приставшей к образцу почвы, известковые наросты, плесень) удаляются механическим путем: извлекаются пинцетом или соскабливаются ножом.

Дальнейшая обработка в зависимости от типа образца ведется различными методами.

Уголь для удаления из него гуминовых кислот обрабатывают при нагревании 2%-м раствором NaOH. Для разрушения возможных карбонатных включений его кипятят с разбавленной HCl (3%). После высушивания образец поступает для дальнейших химических операций. На всех стадиях обработки должны приниматься меры против поглощения углем  $CO_2$  атмосферы.

Обожженная кость, которая может содержать значительные количества постороннего углерода, главным образом в виде

карбонатов, в течение 1—2 суток обрабатывается 1—3 н. раствором HCl. В результате структура кости разрушается, а углерод образца, находящийся в органической форме и не растворившийся при кислотной обработке, после фильтрования и высушивания до 400° (для удаления кислоты) представляет надежный для датирования материал.

Кости, рога и зубы содержат значительно меньше углерода, чем уголь или древесина. Поэтому даже незначительные загрязнения посторонним углеродом существенно изменяют содержание  $C^{14}$  в этих образцах и искажают их возраст. Наиболее трудно очистить от загрязнений углерод, находящийся в неорганической форме, поэтому предпочитают, если имеется достаточное количество образца, выделить его органическую фракцию (Rafter, 1955a; Münnich, 1957). Под органической фракцией, или остаточным углеродом, подразумевают в основном белковые вещества (протеины) и жиры, которые после растворения основного скелета вещества в кислоте и очистки диализом остаются в осадке. Однако и белковые вещества костей могут удерживать приносимый грунтовыми водами органический углерод, который не может быть удален без разрушения самой органической фракции кости. Поэтому и органическая фракция не является абсолютно надежным материалом для датирования.

Лишь в том случае, если дата, полученная по известковой и органической фракциям кости, рога и аналогичного материала, совпадает, возраст образца можно считать установленным, так как маловероятно, чтобы обе фракции были загрязнены в равной мере. Однако часто расхождения дат по известковой и органической фракциям достигают весьма больших величин (100% и более) (Münnich, 1957).

Необходимо отметить, что отношение  $C^{14}/C^{12}$  в углероде, входящем в неорганическую и органическую части кости, существенно различно. По сравнению со значением  $C^{14}/C^{12}$  в древесине, принимаемой обычно за эталон современного  $C^{14}$ , карбонат кости обогащен радиоуглеродом примерно на 1.8%, а углерод, связанный в органическое соединение, обеднен им на 0.8%. Эти значения получены масс-спектрометрически для отношения  $C^{13}/C^{12}$  и пересчитаны на  $C^{14}/C^{12}$  Крейгом (цит. по Rafter, 1955a). Рафтер получил аналогичные значения и предложил выбирать при датировании соответствующий стандарт — известковую или органическую фракцию современной кости. Можно также применять в качестве эталона современное дерево и вносить теоретически вычисленную поправку. Табл. 150 иллюстрирует необходимость выбора правильного стандарта, особенно при датировании молодых образцов.

Т а б л и ц а 150

## Возраст по органическому и неорганическому углероду костей (Rafter, 1955a)

Образец	Фракция	Возраст по отношению к современному дереву, лет	Возраст по отношению к карбонату кости современной короны, лет	Возраст по отношению к органическому углероду кости короны, лет
Кость тюленя	Неорганическая . . .	390 ± 55	520	—
	Органическая . . .	620 ± 55	—	550
Кость	Неорганическая . . .	155 ± 55	290	—
	Органическая . . .	350 ± 55	—	280

Образцы дерева и торфа, используемые в радиоуглеродном датировании, подвергаются химической обработке для удаления гуминовых кислот и карбонатных включений. Этот процесс не отличается существенно от описанной выше процедуры очистки древесного угля.

Для проб дерева и торфа представляется возможность химического выделения фракций лигнина и целлюлозы (Olson, Вгоескер, 1958). Совпадение возрастов, полученных по этим фракциям, служит доказательством надежности образца.

Различие в возрасте позволяет установить факт наличия загрязнения. Поскольку лигнин по химическим свойствам ближе к гуминовым кислотам — типичным загрязнениям подобных образцов, дата по фракции целлюлозы теоретически должна быть более достоверной.

Олсон и Брекер пользовались следующей схемой выделения лигнина и целлюлозы из дерева и торфа. После размельчения приблизительно до 40 меш образец разделялся на 2 части и обрабатывался в кипящей воде для удаления неорганических

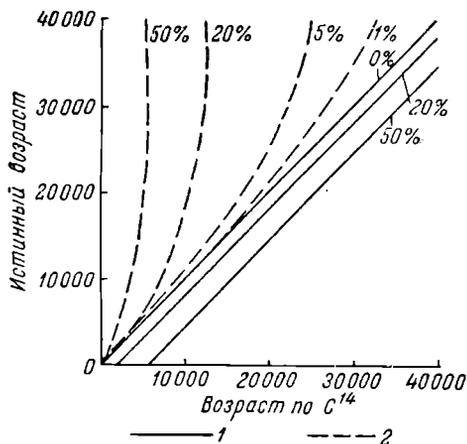
Т а б л и ц а 151

## Возраст по лигнину и целлюлозе древесины и торфа

Образец	Возраст, лет
Необработанное дерево . . . . .	25600 ± 1800
Лигнин из дерева	25850 ± 500
Целлюлоза из дерева . . . . .	25900 ± 300
Лигнин из торфа	25350 ± 300
Целлюлоза из торфа . . . . .	23450 ± 300

солей и некоторых полисахаридов. Для удаления из части образца целлюлозы последняя растворялась в 41%-й дымящей HCl. Процедура длилась 24 часа при 10°. Для растворения лигнина вторая половина образца обрабатывалась подкисленным раствором NaClO<sub>2</sub> при 75°.

Проведенные этими же авторами определения одновозрастных образцов дерева и торфа по лигнину и целлюлозе (табл. 151) показали, что, вопреки теоретическим представлениям, фрак-



Фиг. 107. Эффект загрязнения образцов современным и мертвым углеродом.

1 — «мертвый углерод»; 2 — современный углерод.

ция целлюлозы может дать неверное значение возраста образца.

Загрязнения используемых для радиоуглеродного датирования образцов дают обычно заниженное значение возраста. Этот эффект имеет наибольшую ошибку при установлении древних возрастов (15 000 и более лет).

Приведенные на графике (фиг. 107) из работы Брекера и Калпа (Breesker, Kulr, 1956) данные являются хорошим подтверждением сказанного. Из этого графика видно, что чем ближе возраст образца и загрязнений, тем меньше ошибка. Уже 1% загрязнения 30 000-летнего образца современным углеродом дает ошибку в 2 тыс. лет. Внедрение в образец древнего углерода вызывает значительно меньшую ошибку, чем соответствующее количество загрязнений современным углеродом.

## § 3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПРИРОДНОГО РАДИОУГЛЕРОДА

Измерение содержания  $C^{14}$  в современных и особенно древних образцах является сложной задачей из-за:

- 1) низкой энергии испускаемых при распаде  $C^{14}$   $\beta$ -частиц ( $E_{\beta} = 50$  кэв);
- 2) малой удельной активности ( $\sim 15$  расп./мин. на грамм современного углерода).

Это требует создания измерительных устройств, обладающих высокой эффективностью регистрации мягкого  $\beta$ -излучения с весьма малым фоном.

Трудность регистрации мягкого  $\beta$ -излучения вызвана сильным поглощением  $\beta$ -частиц как в самом образце (самопоглощение), так и в стенках обычно применяемых счетчиков. Задача состоит, следовательно, в том, чтобы устранить или свести к минимуму поглощение  $\beta$ -частиц в материале счетчика и самопоглощение в образце.

Впервые измерение природного  $C^{14}$  было выполнено Либби с помощью предложенного им сеточно-стенного счетчика (Libby, 1955). Прибор представляет собой разновидность счетчика Гейгера — Мюллера. Образец в виде элементарного углерода наносится на внутреннюю поверхность стенки счетчика. Толщина слоя углерода  $20$  мг/см<sup>2</sup>, что соответствует общему весу образца в  $8$  г.

Эффективность сеточно-стенных счетчиков невелика (около 5%) вследствие значительного самопоглощения  $\beta$ -частиц в слое углерода (максимальная длина пробега  $\beta$ -частиц  $C^{14}$  равна примерно  $28$  мг/см<sup>2</sup>, а толщина слоя половинного поглощения  $\beta$ -излучения равна  $2.3$  мг/см<sup>2</sup>).

Низкая эффективность сеточно-стенных счетчиков, а также сложность обработки образцов привели к использованию более совершенных счетчиков — пропорциональных и сцинтилляционных.

В пропорциональные счетчики углерод вводится в виде газообразных соединений, а в сцинтилляционные — в виде таких соединений, которые непосредственно входят в состав жидкого сцинтиллятора в качестве растворителя или растворенного вещества. В обоих случаях самопоглощение отсутствует, так как весь углерод образца находится в чувствительном объеме счетчика: это позволяет добиться высокой эффективности счета  $C^{14}$  (примерно 50—80%). Наибольшей чувствительностью обладает сцинтилляционный метод, так как он позволяет использовать образцы большего веса, однако трудности химической подготовки образцов препятствуют его широкому распространению,

в то время как пропорциональный счет используется во многих лабораториях.

Важным преимуществом пропорционального и сцинтилляционного счетчиков являются их спектрометрические свойства; из анализируемого спектра импульсов можно выделить интервал энергий, соответствующий спектру  $C^{14}$ , и таким путем существенно снизить фон, поскольку импульсы фона занимают значительно более широкий энергетический интервал.

### Измерение активности $C^{14}$ с помощью пропорциональных счетчиков

Существует несколько вариантов использования пропорционального счета для определения возраста по  $C^{14}$ . В качестве газа-наполнителя используется углекислый газ (De Vries, Barendsen, 1952, 1953; Fergusson, 1955; Rafter, 1955b; Brannon et al., 1955), этан (Faltingz, 1952; Виноградов и др., 1956), ацетилен (Suess, 1954; Crathorn, 1953; Houtermans, Oeschger, 1958) и метан (Burke, Meinschein, 1955). По-видимому, углекислый газ в наибольшей степени отвечает требованиям метода (Fergusson, 1955), несмотря на то, что использование этана и ацетилена позволяет поместить в счетчик вдвое большее количество углерода при одинаковых объемах и давлениях.

Преимуществами использования  $CO_2$  являются простота химической обработки образца по сравнению с другими методами, меньшие затраты времени на подготовку образца и меньшая вероятность радиоактивных загрязнений, так как используется меньше реактивов, чем при получении  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  и других газов. Следует отметить, что получение  $CO_2$  является первой стадией во всех применяющихся в настоящее время методах приготовления газа-наполнителя. Опасность изотопного фракционирования также отсутствует, так как происходит 100%-е преобразование углерода образца в  $CO_2$ . Трудностью, связанной с применением  $CO_2$  в качестве газа-наполнителя в пропорциональном счетчике, является необходимость тщательной его очистки от электроотрицательных примесей, которые перехватывают электроны и уменьшают коэффициент газового усиления, приводя, таким образом, к потерям в счете. Фергуссон (Fergusson, 1955) указывает, что для надежного пропорционального счетчика потери электронов, обусловленные электроотрицательными загрязнениями, должны быть меньше нескольких процентов. Чтобы получить потери электронов меньше 1%, концентрация  $O_2$  должна быть меньше  $10^{-6}$ , а концентрация  $Cl_2$  — меньше  $10^{-7}$ .

Влияние примесей кислорода на счетную характеристику иллюстрируется фиг. 108 (De Vries, Barendsen, 1953).

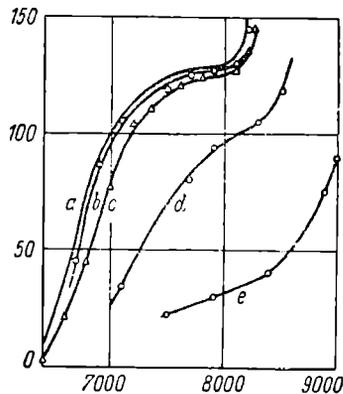
Для удаления из углекислого газа примесей  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , а также паров  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  используются химические и физико-химические методы очистки.

Углекислый газ до введения в счетчик очищается также от единственно возможной радиоактивной примеси — следов радона. Очистку  $\text{CO}_2$  от  $\text{Rn}$  в ряде случаев заменяют выдерживанием  $\text{CO}_2$  перед измерением в течение 3—4 недель, т. е. времени, достаточного для распада наличного радона ( $T_{\text{Rn}} = 3.82$  дня).

Впервые  $\text{CO}_2$  был применен для измерения активности природного радиоуглерода Де Вризом и Бarendsen (De Vries, Barendsen, 1952). Дальнейшие работы в этом направлении Рафтсра и Фергуссона (Rafter, 1955b; Fergusson, 1955) привели к широкому использованию радиоуглеродными лабораториями углекислого газа.

Для получения  $\text{CO}_2$  навеску предварительно очищенного образца помещают в аппарат для сжигания (фиг. 109) (De Vries, Barendsen, 1953), где происходят обугливание вещества и окисление углерода до  $\text{CO}_2$ . Скорость сжигания регулируется нагревом реакционной трубки и током кислорода, поступающим в зону реакции.

На случай неполного сгорания угля (до  $\text{CO}$ ) предусмотрено прохождение выделяющихся газов через накалившуюся до  $400\text{--}500^\circ$  трубку с  $\text{CuO}$ . Для улавливания электроотрицательных газов  $\text{CO}_2$  проходит ряд ловушек (De Vries, Barendsen, 1953. Rafter, 1955b; Nydal, Sicmond, 1957).  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  поглощаются раствором  $\text{KMnO}_4$  (4%) и серебряной проволокой при температуре  $450^\circ$ , которая задерживает также пары  $\text{HCl}$ .  $\text{NO}_2$  восстанавливается до  $\text{NO}$  в медной печи при  $500^\circ$ .  $\text{NO}$ , а также  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  удаляются в дальнейшем вымораживании исследуемой  $\text{CO}_2$  при  $-80^\circ$ . Хорошая очистка  $\text{CO}_2$  от примесей достигается также путем поглощения двуокси углерода окисью кальция при высоких температурах (De Vries, Barendsen, 1953; Brannon et al., 1955).

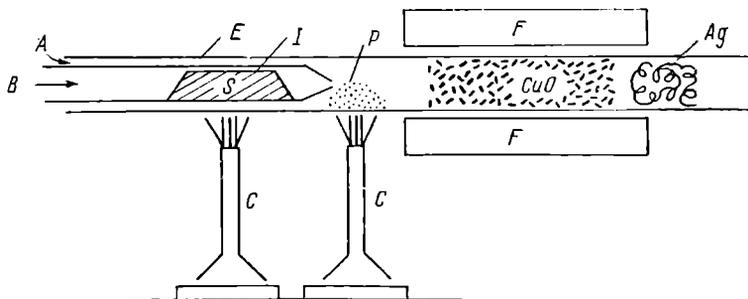


Фиг. 108. Счетные характеристики для  $\text{CO}_2$ , смешанного с кислородом.

Парциальные давления кислорода для кривых *a—e* равны соответственно: *a* — 0; *b* — 0.005; *c* — 0.024; *d* — 0.12 и *e* — 0.6 мм рт. ст. Общее давление — 3 атм. Порог дискриминации  $5\frac{1}{2}$  мв.

Очистка углекислого газа от радона осуществляется обычно путем связывания  $\text{CO}_2$  в виде карбонатов (Libby, 1955). Недавно Де Вриз предложил более быстрый способ удаления Rn из  $\text{CO}_2$  при низких ( $-80^\circ$ ) температурах. Метод основан на различной летучести паров углекислого газа и радона (De Vries, 1957b).

В ряде случаев, как например при исследовании костей или животных тканей, вместо сухого сжигания применяют метод влажного окисления (Rafter, 1955a; Van Slyke, 1954).



Фиг. 109. Установка для сжигания образцов до  $\text{CO}_2$ .

A, B — подача в установку кислорода или азота; E, I — соответственно наружная и внутренняя кварцевые трубки; S — образец; F — электрическая печь; P — платинированный асбест; C — горелка Бунзена.

Природные карбонаты разлагают кислотами, при этом выделяется  $\text{CO}_2$ .

Окончательная очистка углекислого газа от летучих примесей происходит в аппаратуре, типа описанной Де Вризом (De Vries, Barendsen, 1953). Установка Де Вриза представлена на фиг. 110. Герметичность установки и возможность создания в отдельных ее узлах низких температур позволяют успешно получать  $\text{CO}_2$ , отвечающий требованиям газового счета.

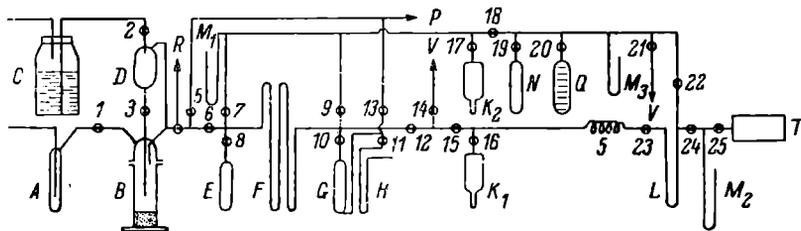
Для заполнения газовых счетчиков успешно применяется ацетилен. Однако синтез ацетилена более сложен, и может происходить фракционирование изотопов углерода в процессе химических превращений. Действительно, Крейг (Craig, 1953) нашел масс-спектрометрическим путем по содержанию  $\text{C}^{13}$ , что ацетилен обеднен тяжелыми изотопами. В пересчете на  $\text{C}^{14}$  этот эффект составляет 1.5—3.5%, что даст ошибку при определении возраста в 80 лет. Поэтому для получения точных результатов необходимо проводить параллельно контрольные определения  $\text{C}^{13}$  на масс-спектрометре. Другим недостатком использования ацетилена является его неустойчивость под давлением. Это де-

лает работу со счетчиками, наполненными ацетиленом под давлением, опасной и заставляет принимать особые меры предосторожности.

Синтез ацетилена из природных объектов подробно описан в работах Зюсса (Suess, 1954) и Баркера (Burker, 1953).

Метод Баркера более прост в постановке синтеза, выход ацетилена составляет 65%. Схема химического превращения: образец  $\rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ .

Зюсс при получении ацетилена придерживается иной схемы: образец  $\rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ .



Фиг. 110. Установка для очистки  $\text{CO}_2$ .

1—25 — краны; A — ловушка для паров воды и радона, охлаждаемая жидким воздухом; B — цилиндр с раствором едкого калия; C — сосуд с лимонной кислотой;  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  — ртутные манометры для давлений, соответственно 0—150, 0—150 и 1—300 см рт. ст.; E, G и N — сосуды для конденсации  $\text{CO}_2$ ; F — эвасик, охлаждаемый до  $-80^\circ\text{C}$  для конденсации  $\text{H}_2\text{O}$ ; P — насос; U — диффузионный вакуумный насос;  $K_1$  и  $K_2$  — сосуды для хранения  $\text{CO}_2$ ; S — спираль с вакуумной смазкой для улавливания твердых частиц; Q — кварцевая трубка с окисью кальция, обогриваемая электропечью, для поглощения  $\text{CO}_2$ ; R — патрубок от установки для сжигания образцов; D — капельная воронка; H — эвасик, охлаждаемый жидким воздухом, для улавливания  $\text{CO}_2$ ; L — трубка для вымораживания  $\text{CO}_2$  перед пуском в счетчик; T — пропорциональный счетчик.

Некоторая сложность этого метода синтеза ацетилена окупается высоким выходом конечного продукта (90—100%).

Перед заполнением счетчика ацетилен замораживают для очистки от трудно конденсирующихся газовых примесей. Дополнительная очистка  $\text{C}_2\text{H}_2$  осуществляется пропусканием газа через жидкие адсорбенты (Burker, 1953).

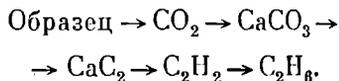
Наполнение пропорциональных счетчиков метаном или этаном, синтезированными из подлежащих датированию образцов, представляет интерес, так как, во-первых, предельные углеводороды обладают высокими счетными качествами, во-вторых, при заполнении газовых счетчиков метаном и этаном не требуется сложной очистки от сопутствующих газов и, в-третьих, устойчивость предельных углеводородов под давлением позволяет работать со счетчиками малых объемов.

Впервые метан для радиоуглеродного датирования был применен Барке и Мейншейном (Burke, Meinschein, 1955). В основе синтеза лежит реакция восстановления углекислого

газа в метан ( $\text{CO}_2 \xrightarrow{4\text{H}_2} \text{CH}_4$ ). Катализатором процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  является рутений. Реакция разработана для полумикроколичеств вещества (0.2 — 0.8 г углерода). Выход метана 99%, от теоретического. Этот метод удобен для больших образцов.

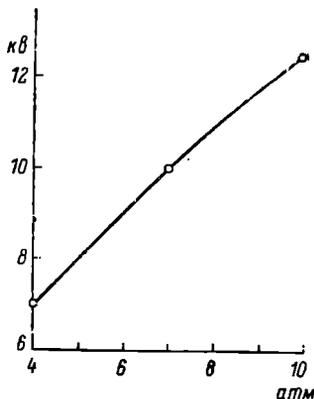
Этан для наполнения пропорциональных счетчиков при измерении активности радиоуглерода был предложен Фалтингсом (Fallings, 1952). В дальнейшем Виноградов и другие (1956) провели определение возраста ряда образцов по  $\text{C}^{14}$ , используя

счетчики, наполненные этаном. Химическая подготовка образцов для счета в виде этана сложна, что видно из схемы химических превращений образца:



Выход этана количественный.

Обычно пропорциональные счетчики, применяемые при измерении природного  $\text{C}^{14}$ , для получения наибольшей чувствительности работают при высоких давлениях (1.0—10 атм.) газа-наполнителя. Работа при таких давлениях требует напряжений между нитью и цилиндром счетчика около 10—13 кВ

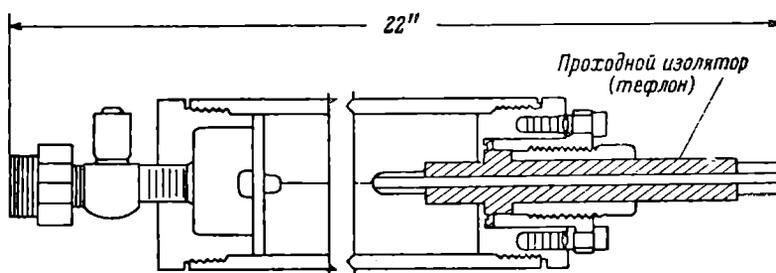


Фиг. 111. Зависимость рабочего напряжения между нитью и катодом счетчика от давления газов ( $\text{CO}_2$ ) внутри счетчика.

(фиг. 111). Это в свою очередь предъявляет жесткие требования к изоляции между нитью и цилиндром. Изолирующий материал должен быть наилучшим, так как разряды через него или по его поверхности легко создают ложные импульсы на собирающем электроде (Зигбан, 1959). Хорошими изоляторами являются стекло, кварц (Fergusson, 1955) и тефлон (Brapton et al., 1955), «Araldit» (De Vries, Barendsen, 1953).

**Конструкция счетчика.** В качестве примера рассмотрим конструкцию пропорционального счетчика (фиг. 112), примененного Бренноном и другими (Brapton et al., 1955). Внутренний диаметр равен 5 см, расстояние между точками закрепления нити счетчика 34 см. Рабочий объем счетчика около 0.7 л. Нить представляет собой вольфрамовую проволоку  $\varnothing$  1 мм, которая перед употреблением протравливается в кислоте.

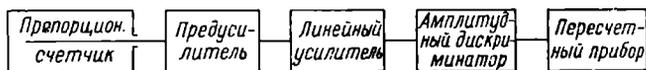
Счетчик изготовлен из нержавеющей стали и выдерживает внутреннее давление 60 атм. Особое внимание уделяется конструкции и составу уплотнения между тефлоновым изолятором и оболочкой счетчика, а также между изолятором и вводом питания. Оно сделано из достаточно деформированного тефлона, который эффективно уплотняет места соединения. Прходной изолятор ввода питания и изолирующий держатель нити на противоположном конце счетчика выдерживают напряжение



Фиг. 112. Эскиз пропорционального счетчика.

выше 25 кв между нитью и оболочкой счетчика без разрушения тефлона. Счетчик работает при давлении углекислого газа 10 атм. и напряжении 12,4 кв (фиг. 112).

Фергуссон (Fergusson, 1955) сконструировал счетчик с чувствительным объемом около 6,4 л (полный объем счетчика 7,7 л).



Фиг. 113. Блок-схема установки для пропорционального счета  $C^{14}$ .

Рабочее давление счетчика 3 атм., напряжение между корпусом и нитью 10 кв.

При измерении  $C^{14}$  регистрируются импульсы, превышающие несколько милливольт. Это предъявляет соответствующие требования к источнику высоковольтного напряжения для питания счетчика. Пульсации выпрямителя не должны превышать 1 мв при рабочих напряжениях 10—12 кв.

На фиг. 113 приведена блок-схема, применяемая при измерении  $C^{14}$  в пропорциональном счетчике.

Импульсы с анода счетчика поступают на предусилитель с небольшим коэффициентом усиления, вместо которого часто

используют катодный повторитель, смонтированный в непосредственной близости от счетчика внутри защиты, а затем после усиления линейным усилителем в амплитудный дискриминатор. Дискриминатор отбирает импульсы выше определенного уровня и ограничивает разрешающее время счетной системы, блокируя систему на определенный интервал времени, в течение которого могут следовать импульсы, сопровождающие основной импульс.

Уровень дискриминации и разрешающее время выбираются таким образом, чтобы не пропустить в пересчетный прибор пульсации выпрямителя и вторичные импульсы, возникающие в усилителе в результате его перегрузки большими импульсами. Наилучшим способом подавления вторичных импульсов является применение неперегружающихся усилителей (Mages et al., 1952; Chase, Higinbotham, 1952; Вяземский и др., 1958).\*

Наряду с интегральными дискриминаторами (Brannon et al., 1955) применяются как одноканальные дифференциальные анализаторы (De Vries, Barendsen, 1953; Houtermans, Oeschger, 1958), так и дифференциальные анализаторы, состоящие из нескольких каналов (Fergusson, 1955). Выделение определенного интервала из спектра амплитуд позволяет уменьшить фон, так как отсекаются импульсы, соответствующие частицам с большой энергией. Кроме того, наличие нескольких каналов позволяет учесть радиоактивные загрязнения в газе ( $Rn$  с дочерними продуктами) и сделать соответствующие поправки. Необходимость ограничивать диапазон анализируемых энергий приводит к некоторому снижению эффективности счета. Однако это снижение несущественно по сравнению с уменьшением эффективности за счет «мертвого объема» счетчика. Чувствительный объем счетчика составляет обычно 55—80% от полного его объема. Соответственно и реальная эффективность счета  $C^{14}$  лежит в пределах 50—80%.

**Н а с т р о й к а н а с п е к т р  $C^{14}$ .** Для определения оптимальных условий работы счетчика в пропорциональной области употребляется внешний источник  $\gamma$ -излучения известной энергии. Принимая, что амплитуда импульсов пропорциональна потере энергии в счетчике, можно установить коэффициент усиления усилителя, высокое напряжение на счетчике и уровень дискриминации таким образом, чтобы регистрировались частицы с энергией выше нескольких кэв. Поскольку в основном все электроны распада  $C^{14}$  имеют большую энергию, то в этом режиме будет происходить 100%-я регистрация  $C^{14}$  (без учета геометрических потерь) и зависимость скорости счета от напря-

\* Схема усилителя с ширококанальным анализатором приведена также на фиг. 122.

жения будет мала (плато счетчика). Отсутствие плато указывает на то, что концентрация электроотрицательных примесей выше допустимой. В этом случае газ должен быть подвергнут повторной очистке.

**Фон.** Несмотря на использование высоких давлений, количество углерода, которое можно ввести в пропорциональный счетчик, невелико, следовательно, даже современный углерод дает сравнительно небольшую скорость счета. В связи с этим необходимо существенно снизить фон, создаваемый в счетчике посторонними источниками.

Прежде всего материалы, из которых изготовлен счетчик, должны содержать минимальное количество радиоактивных загрязнений. По-видимому, наилучшими материалами для изготовления корпуса счетчика являются медь (Fergusson, 1955) и сталь (De Vries, Barendsen, 1953; Brannon et al., 1955; Houtermans, Oeschger, 1958). Нить счетчика изготавливается из стали или чистого вольфрама. Надежными в отношении загрязнений являются тефлоновые изоляторы и кварц. При применении изоляторов из стекла или металло-стеклянных соединений следует использовать сорта стекла, не содержащие калия (натриевые стекла).

Из внешних источников наиболее существенный вклад в фон счетчика вносят космическая радиация, а также  $\gamma$ -излучение земных пород и строительных материалов. Подавление фона от  $\gamma$ -излучения и мягкой компоненты космической радиации достигается применением массивной металлической защиты. Обычно защита состоит из слоя железа толщиной 20 см, между железом и счетчиком помещается 3-сантиметровый слой ртути. Свинец не рекомендуется для изготовления защиты, так как он обычно содержит радиоактивные примеси.

Применение подобной защиты значительно снижает фон (с 500 до 100 имп./мин. в счетчике Либби), однако остаточный фон при этом еще довольно велик и обязан мезонам космических лучей, обладающим большой проникающей способностью. Для подавления этой составляющей фона применяется электронная защита, состоящая из счетчиков Гейгера—Мюллера, которые расположены вокруг основного счетчика и включены с ним по схеме антисовпадений. Когда ионизирующая частица проходит через кольцо защиты счетчиков, счетное устройство блокируется с помощью схемы антисовпадений и мезонное излучение не должно регистрироваться. Блокирование системы импульсами защитных счетчиков приводит к некоторым потерям счетного времени, однако эти потери невелики и даже в случае 18 защитных счетчиков длиной 90 см и диаметром 5 см не превышают 4% (Fergusson, 1955).

Эффективность подобного рода защиты для счетчика, работающего в Гейгеровской области, иллюстрируется табл. 152, взятой из статьи Джонстона (1955).

Таблица 152

Влияние защиты и метода антисовпадений на уменьшение скорости счета фона в газоразрядных счетчиках

Вид защиты	Скорость счета фона, имп./мин.	Разность, имп./мин.	Чем вызвана разность
Нет . . . . .	450	—	—
Свинцовая, толщина 5 см . . . . .	142	308	Космическая радиация и лабораторные загрязнения.
Железная, толщина 20 см . . . . .	110	32	Загрязнения свинца.
Железная, толщина 20 см + защита из счетчиков . . . . .	5	105	Мезоны.
Железная, толщина 20 см + защита из счетчиков + 2.5 см ртути . . . . .	2	3	Загрязнения в железе.

Естественно, что величина остаточного фона зависит от размеров счетчика. Счетчик объемом 7.7 л имеет фон 14 имп./мин. (Fergusson, 1953), тогда как счетчик объемом 1 л — 2—3 имп./мин. Фон зависит также от давления газа внутри счетчика. В счетчике Фергуссона при давлении 1 атм. фон равен 10 имп./мин., а при давлении 3 атм. — 14 имп./мин.

Интересный анализ остаточного фона выполнил Де Вриз (De Vries, 1956, 1957a). Он показал, что основную долю в остаточный фон вносят нейтроны, образующиеся главным образом в массивной защите под воздействием космического излучения. Нейтронная компонента фона зависит от атмосферного давления (барометрический эффект составляет 10% на 1 см рт. ст.). Для защиты от нейтронного фона применяется слой парафина, смешанного с борной кислотой (15% по весу) толщиной 10—20 см. Блоки из борного парафина помещают внутри железной защиты так, чтобы между парафином и счетчиком оставался слой железа или ртути (фиг. 114). При этом нейтроны, образовавшиеся в основной массе железной защиты, тормозятся парафином и захватываются ядрами бора, а  $\gamma$ -лучи, испускаемые при захвате нейтронов, поглощаются слоем железа и ртути. С помощью такой защиты удалось снизить нейтронную составляющую фона примерно в 7 раз (De Vries, 1957a).

Наименьший фон — 0.8 имп./мин. — для счетчика объемом 2.7 л полупеч Гаутермансом и Эшгером (Houtermans, Oeschger, 1958). В их работе учтена возможность увеличения фона за счет выбивания быстрых электронов из стенок счетчика  $\gamma$ -лучами, неполностью поглощенными защитой. Для уменьшения этой составляющей следует употреблять минимально возможный слой материала между основным счетчиком и защитными счетчиками. Для этой цели было сконструировано устройство, в котором защитные счетчики смонтированы в общем корпусе с основным счетчиком и отделены от чувствительного объема лишь тонкой фольгой из алюминированного полистирола (6.7 мг/см<sup>2</sup>).

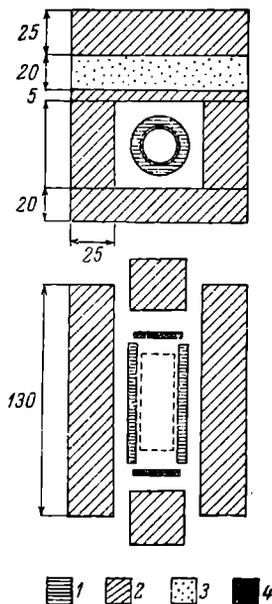
Аналогичный прием был использован Моликом и другими (Moljk et al., 1957). В счетчике их конструкции стенку между основным и защитным счетчиками заменяют 36 проволок из нержавеющей стали диаметром 0.2 мм. Эти проволоки заземлены и служат катодом как для основного, так и для защитных счетчиков. Общий объем счетчика равен 17 л, чувствительный объем основного счетчика 5.6 л. При этом фон составляет 2.2 имп./мин.

Эскиз счетчика Гаутерманса и Эшгера приведен на фиг. 115.

Внутренний счетчик и защитное устройство наполняются одним и тем же газом (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Защитные счетчики, так же как и основной, работают в пропорциональной области, благодаря чему потери в счетном времени при блокировании счетчика фоновыми импульсами пренебрежимо малы.

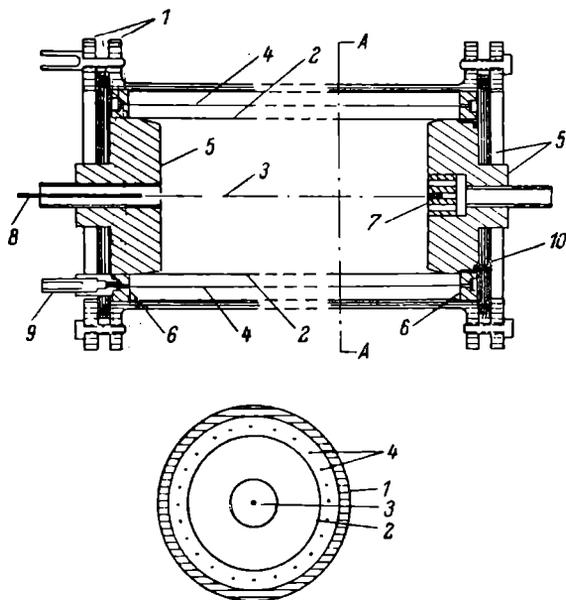
Полная блок-схема установки для пропорционального счета C<sup>14</sup> приведена на фиг. 116.

Разработанные методы пропорционального счета природного C<sup>14</sup> позволяют датировать образцы с максимальным возрастом до 40 000—45 000 лет (Suess, 1954; Fergusson, 1955; Brannon et al., 1955). В одном случае применялось изотопное обогащение на термических диффузионных колонках, тогда с помощью пропорционального счета CO<sub>2</sub> был датирован образец, возраст которого составлял 64 000 лет (Haring et al., 1958).



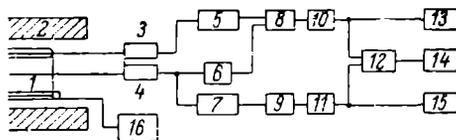
Фиг. 114. Конструкция защиты (размеры даны в см).

1 — ртуть; 2 — железо;  
3 — парафин; 4 — свинец.



Фиг. 115. Эскиз пропорционального счетчика с кольцом защитных счетчиков.

1 — корпус счетчика (нержавеющая сталь, внутренний диаметр 95 мм) с фланцами; 2 — фольга из полистирола (6,7 мг/см<sup>2</sup>) с напыленным алюминием, приклеенная к трубе диаметром 75 мм; 3 — анодная проволока внутреннего счетчика (нержавеющая сталь  $\varnothing$  50  $\mu$ ), чувствительная длина 38 см; 4 — анодные проволоки защитных счетчиков (нержавеющая сталь  $\varnothing$  70), чувствительная длина 38 см; 5 — тефлоновые пробки с пластинками из нержавеющей стали; 6 — тефлоновое уплотнение для крепления анодных проволок защитных счетчиков; 7 — тефлоновый изолятор для крепления анодной проволоки внутреннего счетчика с отверстиями для впуска газа; 8 — вывод анода внутреннего счетчика; 9 — вывод анода устройства защитных счетчиков; 10 — контакт фольги с корпусом.



Фиг. 116. Блок-схема пропорционального счетчика Гаутерманса и Эшгера.

1 — пропорциональный счетчик с кольцом защитных счетчиков; 2 — защита; 3, 4 — катодные повторители; 5 — линейный усилитель канала антисовпадений ( $K=10^4$ ); 6 — линейный усилитель для ограничения спектра амплитуды по верхнему уровню ( $K_{\max}=10^2$ ); 7 — линейный усилитель основного канала ( $K_{\max}=10^4$ ); 8 — дискриминатор канала антисовпадений и верхнего уровня; 9 — дискриминатор нижнего уровня; 10, 11 — одновибраторы; 12 — схема антисовпадений; 13—15 — пересчетные схемы; 16 — источник высокого напряжения для питания счетчика.

Обогащение в 16 раз длится около двух месяцев и сдвигает предел датирования до 70 000 лет, т. е. увеличивает предел на 4 периода полураспада.

### Измерение активности природного $C^{14}$ с помощью жидких сцинтилляторов

При использовании сцинтилляционных счетчиков для измерения активности мягких  $\beta$ -излучателей в качестве детектора  $\beta$ -частиц обычно применяют жидкие сцинтилляторы. Образец вводится внутрь жидкого сцинтиллятора в виде такого соединения, которое может растворяться в жидком сцинтилляторе, или в виде суспензии (Hayes, 1956; Hayes et al., 1956; Bell, Hayes, 1958). Такой способ введения образца обеспечивает 4  $\pi$ -геометрию счета и устраняет самопоглощение  $\beta$ -частиц. Поскольку в данном методе образец представляет собой жидкость или твердое вещество, объем счетчика здесь может быть значительно уменьшен по сравнению с газовым пропорциональным счетчиком. Это позволяет соответственно уменьшить размеры и вес защиты от внешних излучений. Сцинтилляции, возникающие в жидком сцинтилляторе при  $\beta$ -распаде, регистрируются фотоумножителем и соответствующей электронной схемой для усиления импульсов, выделения нужного энергетического интервала и записи числа импульсов.

Основной трудностью при измерении мягкого  $\beta$ -излучения в жидкостных сцинтилляционных счетчиках является наличие шумов фотоумножителя, спектр которых накладывается на измеряемый  $\beta$ -спектр. При измерении малых активностей уровень дискриминации выбирается таким образом, чтобы не пропустить в пересчетный прибор шумовые импульсы.

Обычно для повышения эффективности счета мягкого  $\beta$ -излучения применяют следующие способы.

1. Использование жидких сцинтилляторов, обладающих наиболее высокой сцинтилляционной эффективностью, и преобразование образца в такое химическое соединение, которое не вызывает сильного тушения сцинтилляций (Hayes, 1956; Pringle et al., 1955; Протопопов, Бутомо, 1959а).

2. Снижение уровня шумов фотоумножителей с помощью схем совпадений (Arnold 1954; Старик и др., 1961), охлаждения (Arnold, 1954; Хейс и др., 1955) и путем отбора лучших образцов ФЭУ.

Жидкий сцинтиллятор обычно представляет трехкомпонентную систему, состоящую из растворителя, первичного раство-

ренного вещества (активатор) и вторичного растворенного вещества (смеситель спектра).

Наиболее эффективными растворителями являются алкилбензолы (Hayes et al., 1955; Hayes, 1956), среди них широкое распространение получил толуол.

Лучшими активаторами являются *p*-терфенил, 2,5-дифенилоксазол (PPO) и 2-фенил-5-(4-бифенил), 1,3,4-оксадиазол (PBD), при этом PBD обладает наибольшей сцинтилляционной эффективностью (Hayes, 1956). *p*-терфенил и PPO обычно употребляются в концентрациях 4—5 г/л, а PBD — 8 г/л. Вторичные растворенные вещества добавляются в жидкий сцинтиллятор для того, чтобы сдвинуть спектр люминесценции сцинтиллятора в область максимальной спектральной чувствительности фотоумножителей (около 4200 Å).

1,4-ди-, 2,5-фенил-оксазол-ил-бензол (POPOP) является наиболее распространенным смесителем спектра (Hayes, 1956); в ряде случаев хорошие результаты дает применение 1,3,5-трифенилпиразолина (Протопопов, Бутомо, 1959а). Концентрации смесителей спектра обычно выбираются в пределах 0.1—0.5 г/л.

Другие вещества, вводимые в жидкий сцинтиллятор (в частности, измеряемый образец), в той или иной степени вызывают тушение сцинтилляций. Слабые тушители, обычно называемые разбавителями, уменьшают сцинтилляционную эффективность в результате замены молекул растворителя молекулами, которые не поддерживают сцинтилляционный процесс. К разбавителям относятся спирты, эфиры, алканы, алены и нитрилы. Наиболее сильными тушителями являются нитро- и йодосоединения, меркаптаны, фенолы, амины, альдегиды и кетоны (Hayes, 1956). Заметное тушение вызывает кислород, растворенный в жидком сцинтилляторе. Удаление кислорода пропусканием через раствор сухого азота (Pringle et al., 1955) или углекислого газа (Протопопов и Бутомо, 1959а) повышает световой выход на 30—40%.

В ряде случаев для повышения эффективности жидкого сцинтиллятора целесообразно вводить в его состав нафталин. В частности, Протопопов (в лаборатории автора) показал, что при измерении  $C^{14}$  в виде метанола хорошим сцинтиллятором является раствор 2.5 г/л метилантранилата в смеси толуола или ксилола с нафталином (15% по весу); для измерения активности бензола наиболее пригодным оказался раствор 4 г/л 2,5-дифенилоксазола и 0.1 г/л трифенилпиразолина в смеси 85% бензола с 15% нафталина (Протопопов и Бутомо, 1959а).

**Химическая обработка образцов для сцинтилляционного счета.** Применение метода жидкостного сцинтилляционного

счета  $\beta$ -частиц  $C^{14}$  выдвигает определенные требования к химическим соединениям, в виде которых углерод образца поступает для измерения его возраста.

1. Синтезированное вещество должно возможно меньше снижать эффективность жидкого сцинтиллятора.

2. Вводимое в состав жидкого сцинтиллятора соединение — носитель активности  $C^{14}$  — должно содержать в своем составе максимально возможное процентное количество исследуемого углерода.

Исходя из указанных требований, углерод пробы обычно переводят в органическую жидкость, которая может служить хорошим растворителем для компонент жидкого сцинтиллятора (обычно алкилбензол) или вызывает незначительное уменьшение эффективности сцинтилляционной системы.

В некоторых случаях (Audric, Long, 1954; Barendsen, 1957) углерод исследуемого образца вводится в состав жидких сцинтилляторов в виде определенного газообразного соединения. При этом для лучшего растворения газа в сцинтиллирующей системе используется техника высокого давления и низких температур.

Ограниченность выбора химических соединений, вызванная спецификой сцинтилляционного счета, а также необходимость проведения синтезов с высоким выходом, зачастую обусловленная малым количеством исследуемого образца, делают задачу химической обработки пробы весьма сложной. В значительной мере трудностью химической подготовки образцов к измерению можно объяснить малое количество дат по  $C^{14}$ , полученных методом жидких сцинтилляторов.

Для введения исследуемого углерода в жидкий сцинтиллятор были предложены толуол, бензол и этилбензол (Pringle et al., 1955; Старик и др., 1960), которые одновременно являются эффективными растворителями для сцинтилляционных систем. Кроме того, Хейс (Хейс и др., 1955) показал возможность получения *n*-цимола из терпенов, содержащихся в некоторых видах растений.

Факторы, определяющие применимость названных растворителей для сцинтилляционного счета  $C^{14}$ , включены в табл. 153.

Из табл. 153 видно, что несмотря на высокую эффективность толуола как растворителя для жидких сцинтилляторов, наличие  $C^{14}$  лишь в боковой цепи и сложность синтеза делают нерациональным применение этого соединения для серийных возрастных определений.

Бензол, содержащий в своем составе 92% углерода и значительно понижающий эффективность сцинтиллирующей системы, является пока лучшим веществом для счета  $C^{14}$ .

Т а б л и ц а 153  
Введение  $C^{14}$  в растворители для сцинтиллирующих систем

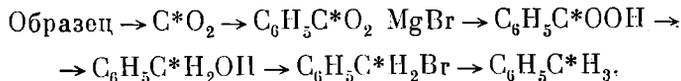
Вещество	Формула	Содержание $C$ , %	Относительная сцинтилляционная эффективность, %	Выход конечного продукта, %	Автор
Бензол	$C_6H_6$	92	93	50	Старик и др., 1960.
Толуол	$CH_3C_6H_5$	13	100	50	Pringle et al., 1955.
Этилбензол	$C_2H_5C_6H_5$	23	93	40	Старик и др., 1960.

Пр и м е ч а н и е. Сцинтилляционная эффективность относительно раствора  $PPO$  4 + 0,1 г/л  $POPOP$ .

Простота же синтеза этилбензола в сочетании с относительно высоким выходом позволяет считать это вещество пригодным в качестве носителя активности при счете природного радиоуглерода.

**Синтез толуола.** Впервые толуол как носитель активности природного  $C^{14}$  был использован Принглем с сотрудниками (Pringle et al., 1955). Исследуемый образец после очистки сжигался до  $CO_2$  способом, подобным применяемому для получения двуокиси углерода в пропорциональном счете  $C^{14}$  и описанному выше. Полученный углекислый газ улавливался раствором  $Ba(OH)_2$ . Осадок  $BaCO_3$  отфильтровывался, промывался и высушивался, при этом принимались меры против загрязнения двуокисью углерода из воздуха. Затем из карбоната бария выделялся  $CO_2$  разложением  $BaCO_3$  хлорной кислотой. Регенерированная двуокись углерода поступала в реакцию Гриньяра с фенил-магний-бромидом. Выход бензойной кислоты, получаемой в результате этой реакции, составляет 80%. Следующей стадией процесса является восстановление бензойной кислоты в бензиловый спирт с 90%-м выходом. Восстановителем в данной реакции служил литий-алюминий-гидрид. Из бензилового спирта путем бромирования получается бензил-бромид. Последний восстанавливается литий-алюминий-гидридом до толуола. Сцинтилляционная чистота продукта достигается перегонкой.

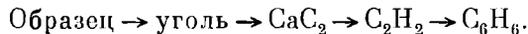
Таким образом, процесс превращения углерода образца в толуол может быть представлен следующей схемой:



Общий выход по углероду составляет 50%.

**С и н т е з б е н з о л а.** При радиоуглеродном датировании сцинтилляционным методом исследуемый углерод может быть успешно введен в состав жидкого сцинтиллятора в виде бензола.

Целесообразность применения бензола для сцинтилляционного счета природного  $\text{C}^{14}$  была подмечена Рафтером (Rafter, 1955b). В лаборатории автора Протопоповым был разработан синтез бензола из древесины и обугленного органического вещества. Процесс получения бензола иллюстрируется следующей схемой (Протопопов и Бутомо, 1959а):



При получении бензола образец, прошедший предварительную очистку, обугливают без доступа воздуха.

Для получения  $\text{CaC}_2$  уголь смешивают с металлическим кальцием (на 5 частей угля берется 8 частей кальция) и полученную шихту помещают в реактор из стали марки ЭЯ-ИТ. Реактор соединяют с вакуумной линией и после эвакуирования воздуха нагревают до  $1050^\circ$  в течение 1 часа. Путем разложения  $\text{CaC}_2$  водой получается ацетилен — исходный продукт для синтеза бензола.

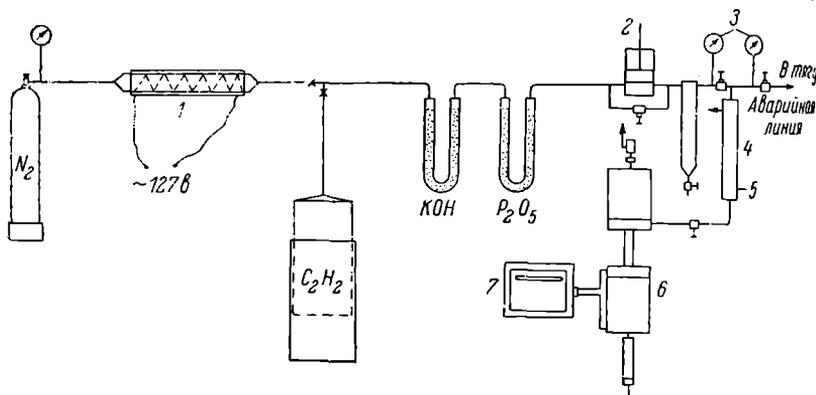
Реакция циклической тримеризации ацетилена осуществлялась по методу Зелинского (1924). Процесс полимеризации ацетилена в бензол происходил в фарфоровой трубке при  $650^\circ$ . Катализатором реакции служил активированный уголь. Результаты определения возраста археологических образцов подтвердили надежность метода. Однако низкий выход конечного продукта (5% сцинтилляционно-чистого бензола) явился препятствием для широкого применения бензола в работах по определению возраста радиоуглеродным методом.

Значительно более перспективной является каталитическая реакция тримеризации ацетилена в бензол, разработанная Реппе (Reppe, 1950; Reppe, Schwesckendick, 1948).

Эта реакция была использована для получения небольших (порядка 10 ммоль) количеств бензола, меченного радиоуглеродом во всех шести атомах (Leger et al., 1958). Выход бензола по методу Реппе у Протопопова и Бутомо (1959а) составил 11%.

\*  $\text{C}^*$  — углерод из образца.

Работы в этом направлении были продолжены в лаборатории автора. Арсланову и Жаркову (Старик и др., 1960) удалось разработать практический метод получения из ацетилена сцинтилляционно чистого бензола с 50 %-м выходом по поглощенному ацетилену; в настоящее время задача получения наиболее выгодно меченного радиоуглеродом соединения может считаться разрешенной. Полученные авторами результаты определений возраста полностью подтверждают плодотворность применения бензола.



Фиг. 117. Схема установки для получения бензола из ацетилена под давлением.

1 — медная стружка; 2 — компрессор; 3 — маслоотделители; 4 — холодильник Либиха; 5 — вода; 6 — реактор; 7 — термометр.

В последнем случае синтез бензола из углеродсодержащих материалов идет по следующей схеме:



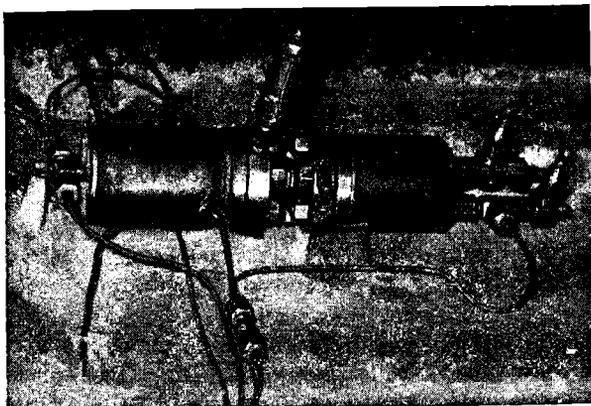
Ацетилен из углерода пробы авторы получают аналогично Зюссу (Suess, 1954). Процесс тримеризации ацетилена в бензол проводится на установке высокого давления (фиг. 117).

Полимеризация ацетилена осуществляется в жидкой фазе. Катализатором реакции служит бистрифенилфосфиндикарбонил никеля.

Реактор, где происходит синтез бензола (фиг. 118), имеет объем 100 мл и рассчитан на рабочее давление газа 25 атм. Перемешивание жидкости достигается с помощью мешалки с экранированным асинхронным двигателем с короткозамкнутым ротором. Реактор снабжен электроподогревом и водяной рубашкой, что позволяет создавать в рабочем объеме температуру

от 15 до 200°. Реактор изготовлен из нержавеющей стали марки IX18H9T и имеет предохранительный клапан на случай взрывного разложения ацетилена.

Ацетилен подается в реактор из газгольдера при помощи двухступенчатого компрессора. Предварительно он тщательно очищается от примесей. Для удержания паров воды ацетилен проходит через ряд осушительных колонок, наполненных  $P_2O_5$  и KOH. Масло из компрессора и остатки воды, проскочив-



Фиг. 118. Изотермический реактор для синтеза бензола из ацетилена под давлением (общий вид).

шие через осушители, улавливаются в маслоуловителях, установленных перед реактором (фиг. 117).

Для проведения реакции катализатор (желательно свежеприготовленный) вместе с растворителем — ацетонитрилом — помещают в реактор. Затем, пропуская инертный газ (аргон или азот), из системы удаляют воздух. После этого в реактор подают смесь инертного газа с ацетиленом в отношении 1 : 2 до давления 15 атм. Реакция протекает при температуре 60—70°. Ацетилен по мере расходования подкачивают компрессором. По окончании синтеза бензол отделяют от продуктов реакции и ацетонитрила, обрабатывают серной кислотой, промывают, сушат и перегоняют над натрием.

Синтез этилбензола. Этилбензол для введения в жидкий сцинтиллятор при счете природного  $C^{14}$  был предложен Арслановым и Жарковым (Старик и др., 1960).

Синтез этилбензола прост в выполнении и дает относительно высокий выход конечного продукта (табл. 153). Механизм реак-

ции заключается в гидроалкилировании бензола ацетиленом; полученным из образца. Для проведения синтеза ацетилен и HCl пропускают с определенной скоростью при интенсивном перемешивании в реакционный сосуд с «мертвым» бензолом при температуре 60—70° в присутствии катализатора — порошка алюминия и  $AlCl_3$ . По окончании реакции и после отгонки непрореагировавшего бензола этилбензол очищают обычными химическими способами и подвергают фракционной перегонке. Фракция, кипящая при 134—136°, представляет собой чистый этилбензол. К настоящему времени путем применения этилбензола определен ряд геологических и археологических дат.

Исследуемый углерод может быть введен в состав жидкого сцинтиллятора не только как растворитель, но и как разбавитель сцинтилляционной системы. В качестве разбавителей при измерении природного радиоуглерода обычно применяют предельные спирты, эфиры, а также алифатические углеводороды. В этих целях используют метанол, этанол, гексан, октан и метилборат (Pringle et al., 1955; Arnold, 1954; Хейс и др., 1955; Pringle et al., 1957).

Синтез метанола из исследуемого углерода не представляет больших затруднений (Pringle et al., 1955). Образец сжигается до  $CO_2$ , полученную двуокись углерода восстанавливают при помощи литий-алюминий гидрида до метилового спирта. Полученный спирт очищается путем пропускания через эффективную фракционную колонку. Выход продукта по  $CO_2$  составляет 60%. Дальнейшее усовершенствование химической методики может повысить выход до 80—90%.

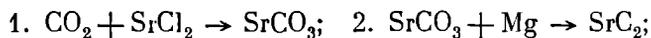
Прингл вводил в жидкий сцинтиллятор 4 г/л *n*-терфеннала и 0.1 г/л РОРОР в ксилоле до 30% метанола по весу. Сцинтилляционная эффективность при этом уменьшалась вдвое и составляла 35% от кристалла антрацена. Тем не менее оказалось возможным определить возрасты до 30 000 лет на сцинтилляторе вышеуказанного состава общим объемом в 20 см<sup>3</sup>.

Триметилборат, полученный этерификацией окиси бора метанолом с 70%-м выходом (Pringle et al., 1957), является пригодным разбавителем для жидкого сцинтиллятора состава 3 г/л фенилбифенилоксиадиазола (PBD) и 70 г/л нафталина в ксилоле. Некоторое усложнение химического синтеза в данном случае оправдывается расширением верхнего предела диапазона определения возраста на 5000 лет по сравнению с метанольным методом.

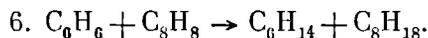
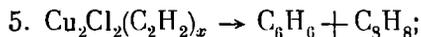
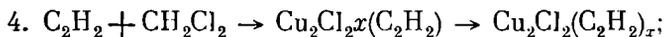
Арнольд использовал для введения в жидкий сцинтиллятор другой предельный спирт — этанол, содержащий в своем составе больший процент углерода (52%), чем древесный спирт. Введение 33% этанола по весу в жидкий сцинтиллятор, состоя-

щий из дифенилоксазола (0.4%) и дифенилгексатриена (0.2%) в толуоле, позволяет определять возраст образцов до 34 000 лет (Arnold, 1954).

Разбавителями в жидких сцинтилляционных системах, предназначенных для измерения активности природного радиоуглерода, могут также являться некоторые углеводороды алифатического ряда. Применение предельных углеводородов для сцинтилляционного счета природного  $C^{14}$  затруднено сложностью их синтеза. Приводимая ниже схема иллюстрирует многостадийный процесс превращения углекислого газа, получаемого из анализируемых образцов, в жидкие углеводороды — гексан и октан (Хейс и др., 1955).



3.  $SrC_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2$  (до сих пор авторы идут по пути, предложенному Зюссом (Suess, 1954));



Несмотря на многостадийность синтеза и невысокий выход конечных продуктов (30%), масс-спектрометрическим анализом по  $C^{13}$  не установлено сколько-нибудь значительного фракционирования изотопов углерода в процессе химических операций. Арнольд вводил в жидкие сцинтилляторы до 5—60% смеси гексана и октана и показал возможность датирования радиоуглеродным методом образцов, имеющих возраст до 44 000 лет.

Введение анализируемого углерода в жидкий сцинтиллятор в виде растворителя или разбавителя является сложной химической процедурой.

Интересной является мысль использовать для введения в жидкий сцинтиллятор газы, полученные из углерода образца и растворенные в сцинтилляционной системе. В этих целях были предложены ацетилен (Audric, Long, 1954) и двуокись углерода (Barendsen, 1957). Методы получения этих газов из углеродсодержащих образцов были изучены с тех пор, как стали широко использовать  $C_2H_2$  и  $CO_2$  для наполнения пропорциональных счетчиков.

Аудрик и Лонг растворяли ацетилен при температуре  $-78^\circ$  в сцинтилляторе, представляющем собой раствор дифенил-

оксазола концентрации 3 г/л в толуоле с 2%-й добавкой  $C_2H_5OH$ . Указанный жидкий сцинтиллятор поглощал количество ацетилена в 100 раз больше своего объема. Таким образом, оказалось возможным вводить в 100 мл сцинтиллятора до 10 л ацетилена, что равнозначно 11 г углерода пробы; эффективность счета радиоуглерода в этих условиях составляла 50%. Использование 80 мл жидкого сцинтиллятора, содержащего 6.5 л  $C_2H_2$  из углерода образца, позволяет определять возраст до 31 000 лет.

В жидких сцинтилляторах можно растворять для введения радиоуглерода также жидкий  $CO_2$ , синтез которого проще, чем получение ацетилена (Barendsen, 1957). Кювета, предназначенная для работ со сцинтилляторами, содержащими растворенную углекислоту, должна быть испытана на высокие давления (до 30 атм. и выше). Барендсен, рекомендовавший этот метод для радиоуглеродного датирования, вводил в сцинтиллятор, состоящий из раствора PPO (5%) и POPOP (0.1 г/л) в толуоле, до 80% жидкой  $CO_2$ . Однако при этом наблюдалось значительное падение сцинтилляционной эффективности раствора (уже при введении 20%  $CO_2$  амплитуда импульса падает вдвое). Тем не менее метод сцинтилляционного счета с жидкой  $CO_2$  дает эффективность счета 30% и позволяет датировать образцы до 32 000 лет.

Основным недостатком методов введения углеродсодержащих газов в жидкий сцинтиллятор является значительное падение сцинтилляционной эффективности растворов, а также необходимость использования аппаратуры высоких давлений. В результате эти методы пока не нашли применения в работах по измерению природного  $C^{14}$ .

### **Блок-схемы, применяемые при сцинтилляционном счете $C^{14}$**

Как уже указывалось, при измерении природного  $C^{14}$  необходимо применять фотоумножители, обладающие малой амплитудой собственных шумов. Одним из методов, позволяющих производить измерение активности  $C^{14}$  в присутствии шумовых импульсов, является включение ФЭУ по схеме совпадений (Arnold, 1954; Хейс и др., 1955; Старик и др., 1961). Типичная блок-схема приведена на фиг. 119. Свет от сцинтиллятор делится пополам между двумя фотоумножителями. Так как при сцинтилляционном процессе все фотоны образуются в очень короткое время (около  $10^{-9}$  сек.), то импульсы от фотоэлектронов будут существенно совпадать во времени и вызовут срабатывание схемы совпадений. Шумовые импульсы в каждом из ФЭУ являются статистически независимыми и распределены по закону случайных событий. При этом, если скорость счета

шумов в каждом из каналов равна  $N_1$  и  $N_2$ , то число случайных совпадений может быть определено по формуле

$$N_{\text{сл}} = 2N_1N_2\tau, \quad (75)$$

где  $\tau$  — разрешающее время схемы совпадений.

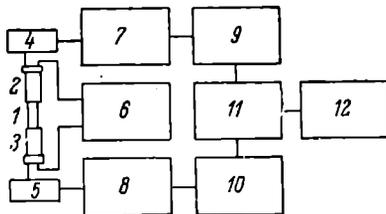
Из формулы (75) видно, что чем меньше разрешающее время схемы совпадений, тем эффективнее ее действие. В частности, если разрешающее время  $\tau = 10^{-7}$  сек., то при скорости счета шумов в каждом из каналов  $N_1 = N_2 = 60\,000$  имп./мин. скорость счета шумов в результате случайных совпадений будет равна всего 12 имп./мин. Более тщательный анализ причин, вызывающих шумовые импульсы, показывает, что не все шумовые импульсы являются статистически независимыми. Известно, что сурьмяноцезиевые и серебряномагниевые диоды эмиттируют свет при электронной бомбардировке. Этот свет может воздействовать не только на первоначальный ФЭУ, но и проходить во второй ФЭУ,

включенный с первым на совпадения. Эти практически совпадающие импульсы были названы «световым темновым током» («Light dark current») (Hayes et al., 1952). Другой причиной совпадающих по времени шумовых импульсов являются сцинтилляции, вызываемые в стеклянном баллоне ФЭУ радиоактивным  $K^{40}$  (Хлебников, Мелаид, 1958; Pelchowicz, 1955; Флейшман, Шахиджанян, 1959), и черенковское излучение, возникающее в стекле ФЭУ и кюветы при прохождении через них заряженных частиц, скорость которых превышает скорость распространения света в данной среде (Arnold, 1958).

Улучшение качества фотоумножителей позволило создать установки для измерения  $C^{14}$  без применения схемы совпадений (Pringle et al., 1955; Протопопов и Бутомо, 1959а; Bell, Hayes, 1958; Haigh, 1958). При этом достигнута эффективность счета 50—60%.

Из отечественных фотоумножителей наиболее пригодными для определения  $C^{14}$  являются ФЭУ-С, ФЭУ-1БС,\* ФЭУ-13М,

\* Баллон ФЭУ-1БС изготовлен из стекла, не содержащего калия, диаметр фотокатода 75 мм.

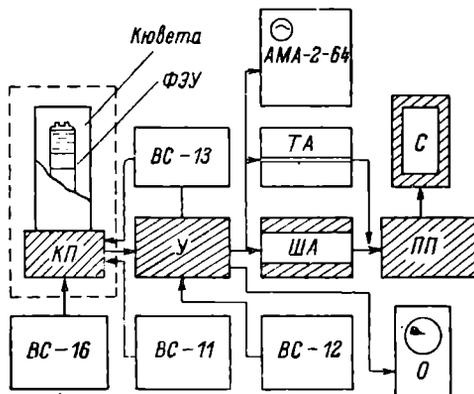


Фиг. 119. Блок-схема установки для счета природного  $C^{14}$  с помощью схемы совпадений.

1 — кювета с жидким сцинтиллятором и образцом; 2, 3 — фотоумножители; 4, 5 — предусилители; 6 — источник высокого напряжения для питания ФЭУ; 7, 8 — линейные усилители; 9, 10 — амплитудные анализаторы; 11 — схема совпадений; 12 — пересчетный прибор.

ФЭУ-13. Уровень шумов лучших образцов этих фотоумножителей составляет 30—50 кэв (при скорости счета 10 имп./мин.) в шкале стандартного жидкого сцинтиллятора — раствора 5 г/л п-терфенила в толуоле (Коленко и др., 1959; Протопопов и Бутомо, 1959а).

Блок-схема установки на одном ФЭУ (фиг. 120) состоит из сцинтилляционного детектора, усилителя, амплитудного



Фиг. 120. Блок-схема установки для счета природного  $C^{14}$  на одном ФЭУ.

КП — катодный повторитель; У — усилитель; ША — амплитудный анализатор с широким каналом; ПП — пересчетный прибор типа «Флокс-4»; С — самопишущий ПП-09 образует вместе с ФЭУ канал счета природного  $C^{14}$  (заштрихованные блоки); ТА — прецизионный одноканальный анализатор; АМА-2-64 — каналный анализатор при настройке и исследовании условий счета; ВС-11, ВС-12, ВС-13 и ВС-16 — источники стабилизированных напряжений для питания схемы; О — осциллограф 25-4.

анализатора с широким каналом пересчетного прибора и самопишущего прибора для записи числа импульсов. Кроме того, в состав блок-схемы входят амплитудные анализаторы для настройки установок на спектр  $C^{14}$  и стабилизированные источники питания.

Общий вид сцинтилляционного детектора показан на фиг. 121. Внутри кожуха смонтированы делитель высокого напряжения для питания ФЭУ и катодный повторитель.

Усилитель и анализатор с широким каналом собраны на одном шасси (фиг. 124). Время нарастания усилителя 0.2 мк/сек., коэффициент усиления 40 000.

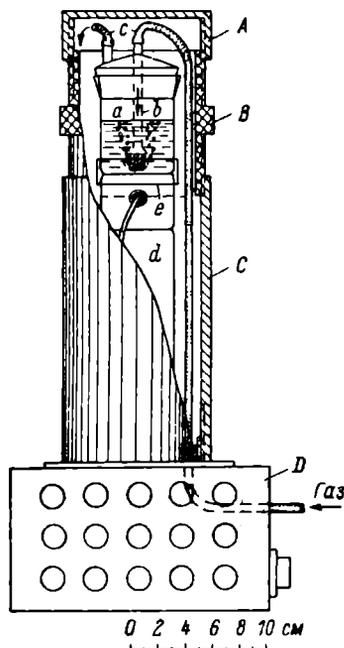
Для предотвращения помех, пропикающих в усилитель через цепь накала ламп, первые четыре лампы усилителя и

катодный повторитель в блоке детектора питаются постоянным током от стабилизированного выпрямителя ВС-13. Амплитудный анализатор с широким каналом представляет собой модернизацию схемы Прингля (Pringle et al., 1955). Нижний порог и ширина канала изменяются от 0 до 100 в.

Описаны также другие варианты схем неперегружающихся усилителей и ширококанальных анализаторов (Mages et al., 1952; Chase, Higinbotham, 1952; Вяземский и др., 1958). Из стандартной аппаратуры могут быть применены усилители типов УШ-10 и «Сирень». Для контроля правильности работы аппаратуры при длительных измерениях применяется автоматическая запись времен набора заданного числа импульсов.

Схема для такой записи с использованием самопишущего потенциометра ЭПП-09 приведена на фиг. 122 (Протопопов и Бутомо, 1959а). Импульсы, поступающие с любой декады пересчетного прибора РС-10 000 (с клеммы «выход катодного повторителя»), опрокидывают триггер на лампе 6Н15П, и скачкообразное изменение напряжения с одного из анодов триггера через делитель напряжения подается на вход ЭПП-09. Таким образом, осуществляется непрерывная запись времен набора каждого 10-го, 100-го или 1000-го импульсов в зависимости от того, с какой декады пересчетного прибора подается импульс на триггер.

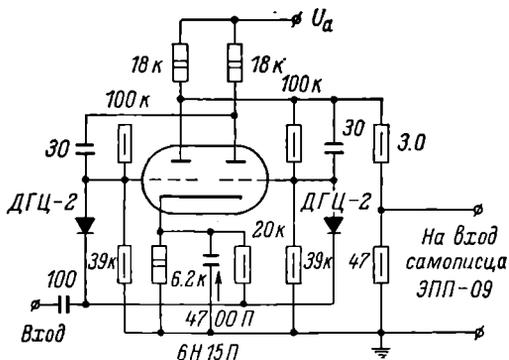
Схема для автоматической записи, позволяющая использовать самопишущие приборы любого типа, показана на фиг. 123. Она отличается тем, что в анодную цепь одной из ламп триггера включено электромеханическое реле, срабатывание которого вызывает изменение параметра, измеряемого самопишущим прибором. В частности, при работе с самопишущим



Фиг. 121. Схема сцинтилляционного детектора с кюветой для жидких сцинтилляторов.

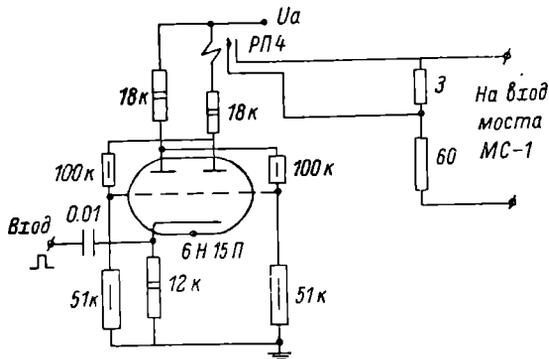
А — крышка; В — муфта; С — цилиндрический экран; D — кожух делителя напряжения и катодного повторителя; а — стеклянная плоскодонная кювета с крышкой; б — кювета с шариком; с — резиновые трубки для подачи и отвода газа; d — фотоумножитель; e — кольцо для закрепления кюветы на фотоумножителе (слой отражателя  $TiO_2$  на кювете не показан).

мостом МС-1 замыкание контактов реле скачкообразно меняет сопротивление измерительного плеча моста. В состав установки входит также система для продувки газов через жидкий сцинтиллятор, состоящая из баллонов с  $N_2$  и  $O_2$ .



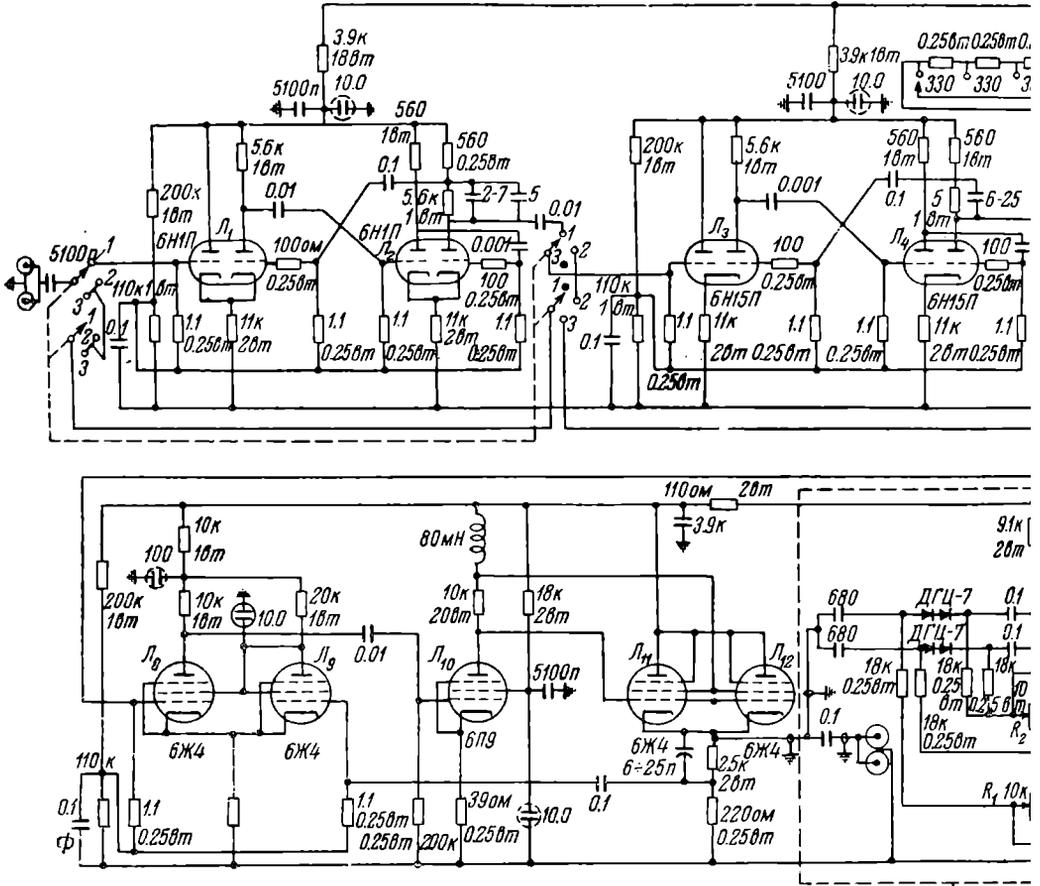
Фиг. 122. Схема блока управления потенциометром ЭПП-09.

промывных и буферных склянок (фиг. 125). С помощью такой системы можно регулировать сцинтилляционную эффективность



Фиг. 123. Схема для записи числа импульсов с электромеханическим реле.

ность жидких сцинтилляторов посредством изменения содержания  $O_2$  в газовой смеси (Arnold, 1954). Это позволяет уравнивать световой выход сцинтиллятора при измерении фона и образ-

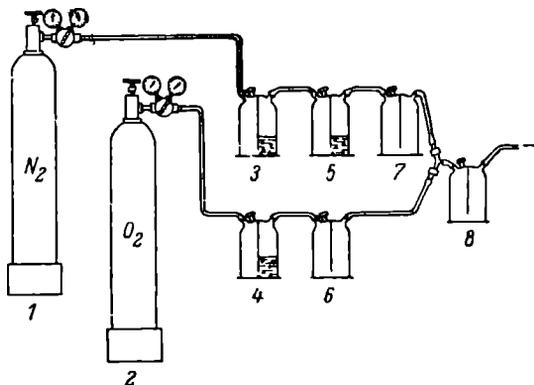


Фиг. 124. Схема усилителя и анализатора с ш



ца и проводить эти измерения при одном и том же уровне шумов.

Для настройки установки на спектр  $C^{14}$  применяют препарат искусственного  $C^{14}$ , введенный в кювету с жидким сцинтиллятором. Порог дискриминации и ширина канала выбираются таким образом, чтобы регистрировать ту часть  $\beta$ -спектра  $C^{14}$ , которая не перекрывается шумами ФЭУ.



Фиг. 125. Система пропускания газов.

1 — баллон с азотом; 2 — баллон с кислородом; 3 — склянка с щелочным раствором; 4, 5 — осушительные склянки с концентрированной  $H_2SO_4$ ; 6, 7 — буферные склянки; 8 — смешительная склянка.

Другим способом градуировки установки по энергиям является использование внешних источников  $\gamma$ -излучения. При этом строится интегральный спектр сцинтилляций, вызванных  $\gamma$ -лучами, и определяется положение края комптоновского распределения. Для  $Cs^{137}$  граница комптоновского распределения соответствует 550 кэв, а для  $Co^{60}$  1 Мэв.

Очень удобно использовать для градуировки электроны внутренней конверсии  $Ba^{137}$ . Положение пика, вызванного этими электронами, соответствует энергии 624 кэв (Hayes, 1956).

Эффективность счета  $C^{14}$  может быть определена с помощью внутреннего стандарта, в качестве которого используют меченые искусственные  $C^{14}$  соединения с известной удельной активностью, растворимые в жидком сцинтилляторе — полистирол, уксусная и бензойная кислоты, бензол, толуол и т. п. (Hayes, 1956; Williams et al., 1956). Известное количество абсо-

лютного стандарта добавляется в сцинтиллирующий раствор после счета образца, что позволяет определить эффективность, с которой измерялся образец. Этот метод дает возможность учесть дрейф аппаратуры и тушение сцинтилляций. Основное требование, которое должно удовлетворяться при использовании этого метода, заключается в том, чтобы при введении внутреннего стандарта эффективность оставалась неизменной. Для выполнения этого требования количество вещества, используемое в качестве внутреннего стандарта, должно быть мало по сравнению с объемом сцинтиллятора.

Следует отметить, что при определении возраста по  $C^{14}$  точное знание эффективности не является обязательным, так как в формулу для расчета возраста входит отношение активностей современного и древнего образцов.

Естественно, что в этом случае измерения современного и древнего образцов должны проводиться при строго одинаковых условиях, т. е. при одинаковой эффективности. Это позволяет заменить отношение абсолютных активностей отношением скоростей счета обоих образцов.

Применяя внутренний стандарт, можно менее строго выдерживать идентичность условий измерения, так как при каждом измерении определяется абсолютная активность образца.

Фон в сцинтилляционных счетчиках определяется в основном теми же причинами, которые рассмотрены в разделе о пропорциональных счетчиках. Для снижения фона от внешних источников применяют массивную стальную или свинцовую защиту, внутри которой располагается слой ртути.

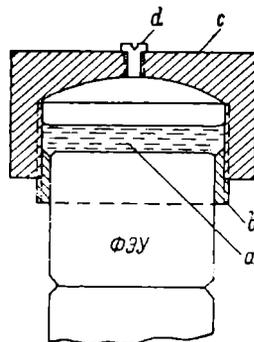
Внутри такой защиты интегральный фон при уровне дискриминации 40—50 кэв составляет 20—30 имп./мин. для кюветы объемом 20 мл. Ограничивая анализируемый интервал энергий сверху в соответствии с максимальной энергией  $\beta$ -спектра  $C^{14}$ , можно уменьшить величину фона до 6—8 имп./мин. (Pringle et al., 1955).

Особое внимание следует уделять материалу, из которого изготовлена кювета для жидкого сцинтиллятора. Многие сорта стекла содержат в своем составе радиоактивный  $K^{40}$ , и кюветы, изготовленные из этих сортов, обладают значительным фоном. Пригодными материалами для изготовления кювет являются стекло № 46, ЗС-5 натриево-кварцевое, кварц и фторопласт (Протопопов, Бутомо, 1959а; Флейшман, Шахиджанян, 1959). Кювета из фторопласта, показанная на фиг. 126, позволяет осуществлять непосредственный оптический контакт жидкого сцинтиллятора с окном фотокатода ФЭУ, что в со-

четании с хорошей отражательной способностью фторопласта улучшает соби́рание света сцинтилляций на фотокатод (Протопопов, Бутомо, 1959а). Следует помнить, однако, что при этом одной из поверхностей кюветы является торец стеклянного баллона ФЭУ и фон будет мал лишь в том случае, если баллон не содержит  $K^{40}$ . В качестве отражателей для стеклянных и кварцевых кювет применяются покрытия из  $TiO_2$  и  $MgO$ .

Шумы фотоумножителей являются составляющей фона, специфичной для сцинтилляционных счетчиков. Как уже указывалось, в ряде случаев для подавления шумов применяются схемы совпадения и охлаждение фотоумножителей.

В случае установки на одном фотоумножителе для уменьшения уровня шумов ФЭУ полезно работать при пониженных напряжениях питания ФЭУ (около 600—1000 в), так как измерения отношения сигнала к шуму в зависимости от напряжения питания ФЭУ показали, что это отношение уменьшается с возрастанием напряжения (Pringle et al., 1955). Прингл объясняет это ионизацией остаточных газов в фотоумножителе и холодной эмиссией с фотокатода при высоких напряжениях.



Фиг. 126. Схема фторопластовой кюветы.

ФЭУ — фотоумножитель; а — жидкий сцинтиллятор; b — кольцо; c — крышка с полостью; d — пробка.

#### § 4. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ

В табл. 154 приведены данные, показывающие возможности различных методов определения возраста по  $C^{14}$ . Для оценки предельного возраста использовано соотношение  $N=4\sigma$  (где  $N$  — минимальная допустимая скорость счета образца;  $\sigma$  — стандартное отклонение в скорости счета фона).

Расчет предельных возрастов производился по формуле

$$t_{\max} = \tau \ln \frac{\sqrt{T}}{4} \frac{N_0}{\sqrt{N_\phi}},$$

где  $t_{\max}$  — предельный возраст (в годах);  $\tau$  — средняя продолжительность жизни атома  $C^{14}$  (8030 лет);  $N_0$  — скорость счета современного образца (в имп./мин.);  $N_\phi$  — скорость счета фона (в имп./мин.).

Предельные даты, приведенные в таблице, рассчитаны исходя из 48-часового интервала счета как для образца, так и для фона.

Как видно из табл. 154, в настоящее время существует большое разнообразие методов измерения природного радиоуглерода в целях определения возраста. Выбор конкретного метода зависит от характера поставленной задачи. В тех случаях, когда имеется малое количество исследуемого материала, следует предпочитать пропорциональный счет. В случае же наличия достаточного количества исследуемого материала очень удобен сцинтилляционный метод.

С помощью пропорциональных счетчиков выполнено значительно большее число определений возраста (несколько тысяч), чем методом сцинтилляционного счета (несколько десятков). Это объясняется в значительной степени тем, что сцинтилляционный метод в его современном виде начал разрабатываться сравнительно недавно.

Несмотря на то, что радиоуглеродный метод определения возраста появился всего 10 лет назад, он позволил уже получить много ценных результатов для изучения прошлого Земли. Радиоуглеродное датирование представило возможность устанавливать абсолютное время геологических событий позднечетвертичного периода, а также позволяло сопоставлять в абсолютной шкале времени этапы эволюции и человеческого общества в разных районах Земли. Появилась возможность перейти от сопоставления лишь последовательности событий прошлого к надежным абсолютным данным. Интересные для науки выводы об одновременности потепления в северной Европе и Северной Америке в ледниковый период или о времени заселения человеком побережья Америки дают основания говорить о перспективности радиоуглеродного метода.

В будущем радиоуглеродный метод должен сыграть большую роль в составлении абсолютной шкалы позднечетвертичного периода, в проверке существующих методов относительного датирования (стратиграфический, пыльцевый и др.), а также при датировании таких геологических событий, как извержения вулканов, образования сталактитов, сталагмитов и пр.

В археологии радиоуглеродный метод является наиболее надежным (кроме крайне редко встречающихся письменных источников) мерилom времени. Он позволит установить абсолютную хронологию позднего палеолита, мезолита, неолита, бронзового века.

Для палеоботаников, зоологов и палеонтологов радиоуглеродное датирование дает возможность судить о времени появле-

Т а б л и ц а 154

Сравнение различных методов определения возраста по  $C^{14}$ 

Э И. Е. Старик	Автор	Метод счета $C^{14}$	Защита	Фон, имп./мин.	Скорость счета со- временного углеро- да, имп./мин.	Химическая форма соединения	Выход продукта по углероду, %	Количество углеро- да из образца, г	Предельный воз- раст, лет
	Libby, 1955.	Сеточно-стенной счетчик.	Железо, антисов- падения.	4	6.7	C	—	8	31000
	De Vries, Barend- sen, 1953.	Пропорциональ- ный счет (3 атм.).	То же.	3.9	5.6	$CO_2$	100	0.7	30000
	Fergusson, 1955.	Пропорциональ- ный счет (3 атм.).	Железо, ртуть, антисовпаде- ния.	14	103	$CO_2$	100	9.2	48000
	Brannon et al., 1955.	Пропорциональ- ный счет (10 атм.).	То же.	13.5	45	$CO_2$	100	6	42000
	Suess, 1954.	Пропорциональ- ный счет (1 атм.).	Железо, ртуть, антисовпаде- ния.	2.3	10.7	$C_2H_2$	95	1	37000
	Crathorn, 1953.	Пропорциональ- ный счет (1 атм.).	Свинец, антисов- падения.	16	39	$C_2H_2$	65	3	39000
	Houtermans, Oeschger, 1958.	Пропорциональ- ный счет (1 атм.).	Ртуть, железо, свинец, борный парафин.	0.8	15.2	$C_2H_2$	95	1.6	43000

Таблица 154 (продолжение)

Автор	Метод счета С <sup>14</sup>	Защита	Фон, имп./мин.	Скорость счета современного углерода, имп./мин.	Химическая форма соединения	Выход продукта по углероду, %	Количество углерода из образца, г	Предельный возраст, лет
Вирке, Meinschein, 1955. Виноградов и др., 1959а.	Пропорциональный счет (2 атм.). Пропорциональный счет (2 атм.).	Железо, антисовпадения. Железо, ртуть, борный парафин, антисовпадения.	4,6 14,5	10 18,5	СН <sub>4</sub> С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	~100 ~100	0,8 2,2	33000 34000
Arnold, 1954.	Жидкостный счетный счет	Ртуть, окладение (-20°)	26	54	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН	—	14,2	40000
Prince et al., 1955.	Жидкостный счетный счет.	Свинец, ртуть.	6,2	14,2	С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub> С <sub>8</sub> Н <sub>18</sub> СН <sub>3</sub> ОН	30 60	4,7 1,9	50000 35000
Хейс и др., 1955.	Жидкий спирит-литор.	Свинец.	60	470	С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> СН <sub>3</sub> СН <sub>3</sub> С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> СН (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50 —	2,3 6,7	33000 54000
Старик, Арстанов, Якаров	Жидкий спирит-литор.	Чугун.	8,9	90	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	50	13	43000
Legor et al., 1958.	Жидкий спирит-литор.	Чугун.	8,9	23	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub>	25	3,1	37000
		Железо, свинец.	9,1	47,8	(СН <sub>3</sub> СНО) <sub>2</sub>	30	8	43000

ния и распространения определенных видов растений и животных.

Измерения радиоуглерода, содержащегося в определенных грунтах, помогут в изучении процессов образования почв.

В метеорологических исследованиях с помощью  $C^{14}$  искусственного происхождения можно получить интересные сведения о скоростях и направлениях воздушных течений в земной атмосфере.

Изучение содержания радиоуглерода в океанах позволит более глубоко познать процессы, происходящие в гидросфере: циркуляция водных масс, илообразование, седиментация осадков.

---

## Глава VIII

### МАЛОРАСПРОСТРАНЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА

В этой главе рассмотрены некоторые первичные методы, основанные на использовании распада одиночных радиоэлементов, но не получившие большого распространения в силу трудностей их осуществления.

Далее рассмотрены вторичные методы, основанные на изучении явлений, сопровождающих радиоактивный распад, такие, как кислородный метод, метод плеохроических ореолов и т. д. Процессы, сопровождающие радиоактивный распад и лежащие в основе этих методов, зависят от большого числа факторов, поэтому данные, полученные при использовании вторичных методов, менее надежны, чем данные, полученные первичными методами. Однако они часто хорошо дополняют последние.

Затем в этой главе описаны методы, основанные на изучении миграции радиоэлементов уранового и ториевого рядов, приводящей к нарушению радиоактивного равновесия. На возможность применения этих методов указал Хлопин (1926). Величины возраста, вычисленные этими методами, могут считаться правильными только в том случае, если соблюдается ряд условий. К сожалению, иногда невозможно установить, имелись ли эти условия в течение геологической жизни образца. Поэтому полученные данные недостаточно надежны, но они остаются почти единственными при определении возраста относительно молодых природных образований.

#### § 1. ОСМИЕВЫЙ МЕТОД

В основе осмиевого метода определения абсолютного геологического возраста лежит процесс радиоактивного распада изотопа  $\text{Re}^{187}$  с переходом в  $\text{Os}^{187}$ .

Природный рений состоит из двух изотопов со следующей относительной распространенностью:

$$\begin{aligned} \text{Re}^{185} &— 37.07\% \\ \text{Re}^{187} &— 62.93. \end{aligned}$$

Изотопный состав природного осмия является следующим

$$\begin{aligned} \text{Os}^{184} &— 0.0180\% \\ \text{Os}^{186} &— 1.59 \\ \text{Os}^{187} &— 1.64 \\ \text{Os}^{188} &— 13.3 \\ \text{Os}^{189} &— 16.1 \\ \text{Os}^{190} &— 26.4 \\ \text{Os}^{192} &— 41.0 \end{aligned}$$

Исходя из наличия пары изобар  $\text{Re}^{187}—\text{Os}^{187}$ , было предположено на основании правила изобар, что один из этих изотопов является радиоактивным.

Вместе с тем работы ряда исследователей показали, что  $\text{Os}^{187}$  является стабильным в отношении  $K$ -захвата (Seliger, Brandt, 1948; Naldrett, Libby, 1948a, 1948b; Dixon, McNair 1954).

Нальдрет и Либби (Naldrett, Libby, 1948a, 1948b) обнаружили, что в паре изобар  $\text{Re}^{187}—\text{Os}^{187}$  нестабильным является рений. Они определили максимальную энергию  $\beta$ -излучения  $\text{Re}^{187}$  в 43 кэв, а период полураспада — в  $4 \cdot 10^{12}$  лет.

Впоследствии Сатл и Либби (Suttle, Libby, 1954) вновь подтвердили наличие  $\beta$ -распада  $\text{Re}^{187}$ , причем ими было обнаружено, что величина максимальной энергии  $\beta$ -излучения  $\text{Re}^{187}$  в 43 кэв является сильно завышенной. Для верхнего предела энергии  $\beta$ -частиц  $\text{Re}^{187}$  было получено значение в 8 кэв, а для верхнего предела периода полураспада —  $10^{11}$  лет.

Наиболее убедительным доказательством радиоактивности рения явились работы Хинтербергера и других (Hinterberger et al., 1954) по изотопному анализу осмия, выделенного из обогащенного рением молибденита месторождения Ставангер (Норвегия).

Исследованный осмий на 99.5% состоял из радиогенного изотопа  $\text{Os}^{187}$ . Авторами было показано, что период полураспада  $\text{Re}^{187}$  должен лежать в пределах от  $5 \cdot 10^9$  до  $2.5 \cdot 10^{11}$  лет. Исходя из вероятного абсолютного возраста исследованного молибденита, было принято значение в  $5 \cdot 10^{10}$  лет.

Позднее Герр и Мерц (Herr, Merz, 1956, 1958), проанализировав ряд минералов с большим содержанием рения, взятых из датированных месторождений, получили для периода полураспада  $\text{Re}^{187}$  величину, лежащую в пределах

$5.5 \cdot 10^{10} \leq T_{\text{Re}^{187}} \leq 6.8 \cdot 10^{10}$  лет со средним значением в  $6.2 \cdot 10^{10}$  лет.

Вальтон (Walton, 1957) использовал для определения периода полураспада и энергии  $\beta$ -излучения  $\text{Re}^{187}$  наполнение счетчика парами триметилрения. Полученные им значения равны соответственно  $2.1 \pm 0.5 \cdot 10^{11}$  лет и  $2.4 \pm 0.5$  кэв.

Нальдрет (Naldrett, 1958) определил период полураспада в  $3.2 \cdot 10^{11}$  лет.

Таким образом, имеются значительные расхождения в определении периода полураспада  $\text{Re}^{187}$  различными авторами. Тем не менее возможность использования рениево-осмиевого метода не исключена, и в ряде случаев этот метод может оказаться ценным.

### Распространенность рения в природе

Наиболее характерной чертой для рения с геохимической точки зрения является его крайне рассеянное состояние в природе. Это объясняет то, что рений не образует самостоятельных минералов, а входит в качестве изоморфных примесей в решетку других минералов. Ноддакки (J. Noddack, W. Noddack) исследовали в поисках рения около 1600 минералов и пород. Наибольшая концентрация рения была обнаружена в молибденитах, в которых рений концентрируется благодаря близости ионных радиусов  $\text{Re}$  (IV) и  $\text{Mo}$  (IV), а также в связи с идентичностью ряда химических свойств молибдена и рения. Анализ, проведенные другими авторами, также показывают, что молибдениты являются наиболее богатыми рением минералами. Содержание рения в молибденитах колеблется в зависимости от месторождения от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}\%$ .

Некоторые данные, полученные различными авторами по содержанию рения в молибденитах, приведены в табл. 155.

По данным Ноддаков (J. Noddack, W. Noddack, 1931b, 1933), рений концентрируется в молибденитах пневматолитического происхождения и его содержание понижается при переходе к более низкотемпературным молибденитам. Данные других исследователей указывают на повышение содержания рения в молибденитах от высокотемпературных к среднетемпературным.

Повышенное содержания рения по сравнению с кларком ( $1 \cdot 10^{-7}\%$ ) обнаружено в гадолините, альвите, колумбите, тортвейтите и ряде других минералов. Гейльман и Боде (Geilmann, Bode, 1948) нашли в 9 образцах вульфенитов от  $0.3 \cdot 10^{-4}$  до  $3.3 \cdot 10^{-4}\%$  рения.

Т а б л и ц а 155

Содержание рения в молибденитах (см. также табл. 157)

Местонахождение	Содержание, мг/г	Автор
Лир, Норвегия . . . . .	2.0	J. Noddack, W. Noddack, 1929.
Драмен, » . . . . .	7.5	
Бандакол, » . . . . .	1.2	J. Noddack, W. Noddack, 1931b
Мос, » . . . . .	0.6	
Киабен, » . . . . .	1.4	
Телемаркен, » . . . . .	21	
Япония . . . . .	10	
Колорадо, США . . . . .	1.8	
Новый Южный Уэльс, Австралия . . . . .	2.5	
Боливия . . . . .	0.05	
Сибирь, СССР . . . . .	0.6	
США . . . . .	140	
Клаймекс, Колорадо, США	98	Geilmann et al., 1945—1948.
Канада . . . . .	20.4	
Мексика . . . . .	120	
Перу . . . . .	36	
Финляндия . . . . .	18	
Норвегия . . . . .	8	
Физкфиорд, Норвегия {	12.1	
	90	
Ставангер, » . . . . .	3040	
Норвегия . . . . .	1400	
Альтенбург . . . . .	44	
Клабенгрубер {	13.3	
	19.8	
Кэскин, Турция . . . . .	50	Boyd, Larson, 1956.
Ширакана, Япония . . . . .	9.6	
Юго-западная Африка . . . . .	2710	
Клаймекс, Колорадо, США	20	
Макчил, Невада, США . . . . .	1030	
	153	
Майами, Аризона, США {	150	
	297	
	697	

Содержание рения в изверженных породах было определено Ноддаками в  $1 \cdot 10^{-7}\%$  (J. Noddack, W. Noddack, 1931b, 1933). Имеются данные о том, что основные породы содержат больше рения, чем кислые.

В большинстве осадочных и вторичных пород и минералов (глины, соли галогенов, нитраты и т. п.) рений не обнаружен.

Большое содержание рения отмечено во вторичных минералах уранового оруденения в Аризоне, США (от 0.005 до 0.1%) (Peterson et al., 1959).

Содержание рения в метеоритах (табл. 156) впервые было определено И. и В. Ноддаками. Однако значения, приведенные ими, являются, как показали более поздние анализы Брауна и Гольдберга (табл. 156), сильно заниженными. Браун и Гольдберг приводят для содержания рения в железных метеоритах значение  $0.62 \cdot 10^{-6}$  Re г/г.

Т а б л и ц а 156  
Рений в метеоритах

Метеориты	Содержание Re, мкг/г	Автор
Железные метеориты		
Каньон Дьявола, США	0.006	} J. Noddack, W. Noddack, 1931b.
Хукеруп, Южная Африка . . . . .	0.01	
Толука, Мексика . . . .	0.004	} J. Noddack, W. Noddack, 1933.
Августиновка, СССР	0.008	
Альтона . . . . .	0.87	
Хенбери, США . . . . .	1.4	
Гус Лэйк, США . . . . .	0.28	} Brown, Goldberg, 1949.
Каньон Дьявола, США	0.28	
Ксиквицилка . . . . .	0.25	
Каменные метеориты		
Имилак, Чили . . . . .	0.001	} J. Noddack, W. Noddack, 1931b, 1933.
Вурашо, Италия . . . .	0.0005	
Тенназием . . . . .	0.001	

Таким образом, наиболее богатыми по содержанию рения являются молибдениты, что обуславливает возможность их применения для определения абсолютного геологического возраста.

Серьезным затруднением при определении абсолютного геологического возраста рениевым методом может явиться загрязненность минерала нерадиоактивным осмием.

Данные Герра и Мерца (Herr, Merz, 1958) (табл. 157) по содержанию изотопа  $Os^{187}$  в осмии, выделенном из молибденитов, показывают, что содержание нерадиоактивного осмия

не превышает нескольких процентов от общего количества осмия. Это указывает на то, что содержание осмия в достаточно древних молибденитах определяется в основном процессом радиоактивного распада  $\text{Re}^{187}$ . В гадолините количество нерадиоактивной добавки значительно больше. Однако и в этом минерале радиоактивного  $\text{Os}^{187}$  содержится 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Имеются данные о повышенном содержании  $\text{Os}^{187}$  в осмии, выделенном из железного метеорита по сравнению с «нормальным» осмием (Geiss, Hess, 1958).

### Определение рения

Разложение образцов, содержащих рений (обычно молибденитов), производится или концентрированной азотной кислотой (Hiskey, Meloche, 1940), или сплавлением с едким натром в присутствии окислителя (Molouf, White, 1951; J. Noddack, W. Noddack, 1933), или спеканием с окисью кальция и нитратом кальция (Ранский, 1958).

Наиболее принятым и изученным является роданидный метод определения рения (Geilmann et al., 1932; Geilmann, Bode, 1948; Hurd, Babler, 1936; Анисимов, 1944), основанный на способности рения образовывать окрашенный комплекс с роданистым калием в присутствии хлористого олова в солянокислой среде. Чувствительность и точность этого метода сильно повышаются при применении экстракции образующегося комплекса органическими растворителями, такими, как этиловый эфир, бутиловый спирт и др.

Рений образует окрашенные комплексы с железосинеродистым калием (Tougarinoff, 1934; Meyer, Treadwell, 1955; Лазарев, 1956), диоксиламином (Tougarinoff, 1934; Пешкова, Громова, 1952; Meloche et al., 1957), тиомочевинной (Полуэктов и др., 1958а, 1958б), 2,4-дифенилтиосемикарбазидом (Geilmann, Neeb, 1956), метилвиолетом (Пилипенко, Оболончик, 1958, 1959). Все эти реакции применяются для количественного фотометрического определения микроколичеств рения.

Комплексные гексагаллоиды рения (Meyer, Rulfs, 1955; Meloche, Martin, 1956), перренаты (Headridge, 1958), а также перренат тетрафениларсония (Andrew, Gentry, 1957) проявляют абсорбционную способность в ультрафиолетовой области спектра, что также используется в спектрофотометрическом определении рения.

Всем колориметрическим методам определения рения в той или иной степени мешает молибден. Наиболее свободен от этого недостатка метод, использующий применение метилвиолета.

Значительный интерес представляют полярографические методы определения (Neurovsky, 1935; Lingane, 1942; Geuer, 1950; Арефьева и др., 1956), позволяющие производить менее строгое отделение рения от сопутствующих элементов.

Для анализа рения в метеоритах и молибденитах был применен нейтронно-активационный метод, позволяющий определять рений при его содержании до  $10^{-7}\%$  (Goldberg, Brown, 1950; Herr, Merz, 1956).

Весовые и объемные методы определения рения для анализа природных объектов неприменимы из-за малого содержания в них рения.

Метод изотопного разбавления, получивший в последнее время широкое применение в геохронологии, для количественного определения рения не употреблялся.

Отделение рения от сопутствующих элементов перегонкой из серной кислоты или соляной кислоты (J. Noddack, W. Noddack, 1929, 1931a; Geilmann, Weibke, 1931; Geilmann, Bode, 1948) в настоящее время употребляется мало из-за недостаточной полноты отделения молибдена. Более успешным для целей отделения рения от сопутствующих элементов, особенно от молибдена, является применение хроматографических и экстракционных методов (Fischer, Meloche, 1952; Meloche, Preuss, 1954; Рябчиков, Лазарев, 1956).

Простым и быстрым методом отделения рения от больших количеств молибдена является метод экстракции перрената тетрафениларсония (Tribalat, 1949, 1952; Beeston, Lewis, 1953) хлороформом с последующим роданидным определением.

Молибден, в отличие от рения, образует экстрагирующиеся хлороформом соединения с ксантогеновой кислотой (Hurd, 1936) и купференом (Furmann et al., 1949), что также используется для отделения рения (Meyer, Rulfs, 1955; Meloche, Martin, 1956; Molouf, White, 1951).

Отделение малых количеств рения от больших количеств молибдена и ряда других элементов может быть произведено экстракцией перренатов в щелочной среде метилэтилкетонем (Герлит, 1955).

При анализе силикатных минералов целесообразно предварительно отделить рений от ряда элементов соосаждением его с сульфидами тяжелых металлов в сильноокислой среде.

### Определение осмия

Значительно большие трудности представляет определение в молибденитах осмия и его изотопного состава. В зависимости от содержания в них рения и возможного геологического воз-

раста образцов содержание радиогенного осмия может колебаться в пределах  $10^{-7}$ — $10^{-4}\%$ .

Хорошим методом определения микроколичеств осмия является его спектрофотометрическое определение с тиомочевойной, позволяющее определять до 1—2 мкг осмия (Чугаев, 1925; Sandell, 1944; Sauerbrunn, Sandell, 1953a).

Чувствительным является определение осмия с нафталинсульфоновыми кислотами (Wingfield, Yoe, 1956). Чувствительность определения 0.05 мкг/мл осмия.

Чрезвычайно малые количества осмия ( $5 \cdot 10^{-9}$  г Os при разбавлении 1 :  $10^9$ ) можно определять при помощи каталитического метода, основанного на способности осмия каталитически ускорять реакцию окисления мышьяковистой кислоты четырехвалентным церием (Sauerbrunn, Sandell, 1931b).

Определение осмия методом изотопного разбавления было произведено в молибденитах Хинтербергером и другими (Hinterberger et al., 1954) с применением для разбавления обычного осмия, облученного на циклотроне.

Отделение осмия от мешающих его определению элементов производится обычно перегонкой четырехоксида из сернистой среды в присутствии хромовой кислоты (Geilmann, Neeb, 1957) или из 40%-й азотной кислоты (Sandell, 1944). Последний метод дает возможность отделения осмия от рутения.

Большой интерес представляет экстракционное отделение осмия в виде его четырехоксида хлороформом (Sauerbrunn, Sandell, 1953a, 1953b) из-за большой селективности отделения и возможности получения малых конечных объемов. Этот метод был предложен для анализа осмия в железных метеоритах.

Определение малых количеств осмия требует контроля полноты выделения при помощи радиоактивных индикаторов  $Os^{111}$  или  $Os^{113}$ . Для получения индикаторов с достаточно большой удельной активностью было предложено их обогащение по реакции Сцилларда—Чалмерса (Herr, Drayer, 1957).

В связи с малым содержанием осмия в молибденитах определение его изотопного состава требует особо чувствительных методов. Применение масс-спектрометра для этой цели ограничивается исследованием особо богатых рением минералов, так как необходимо выделение количеств осмия порядка десятков микрограмм. Это связано в свою очередь с необходимостью обработки больших количеств анализируемого образца.

В связи с этим Герр и Мерц (Herr, Merz, 1956, 1958) предложили при определении возраста молибденитов использовать активационный метод анализа, дающий возможность определить количество нерадиогенного осмия в исследуемом образце.

При облучении тепловыми нейтронами из семи встречающихся в природе изотопов осмия ( $Os^{184}$ ,  $Os^{186}$ ,  $Os^{187}$ ,  $Os^{188}$ ,  $Os^{189}$ ,  $Os^{190}$  и  $Os^{192}$ ) образуются три радиоактивных изотопа —  $Os^{185}$ ,  $Os^{191}$  и  $Os^{193}$ , так как одновременно идущие реакции с изотопами  $Os^{186}$ ,  $Os^{187}$ ,  $Os^{188}$  и  $Os^{189}$  приводят к образованию стабильных ядер. При достаточно малом времени облучения и при применении  $\beta$ -счетчиков можно пренебречь влиянием излучения изотопов  $Os^{185}$  и  $Os^{191}$ . Практически регистрируется только  $\beta$ -излучение изотопа  $Os^{193}$  с энергией  $\beta$ -частиц в 1.1 Мэв.

Таблица 157

## Определение возраста минералов осмиевым методом

Месторождение	Количество образца, взятого для анализа, г	Re, %	Os, %	Радио-генный Os, %	Возраст, лет
<b>Молибдениты</b>					
Дален, Телемарк, Норвегия . . . . .	10.0	0.0517	$2.50 \cdot 10^{-4}$	98.7	$6.87 \cdot 10^8$
Хозас, Норвегия . . . . .	5.6	0.0344	$1.70 \cdot 10^{-4}$	96.5	$6.79 \cdot 10^8$
Рихамерген, Норвегия . . . . .	5.9	0.0405	$1.97 \cdot 10^{-4}$	97.6	$6.76 \cdot 10^8$
Роллаг, Норвегия . . . . .	18.0	0.0347	$1.75 \cdot 10^{-4}$	98.6	$7.09 \cdot 10^8$
Лотсфен, Норвегия . . . . .	20.0	0.0509	$7.75 \cdot 10^{-4}$	97.0	$2.08 \cdot 10^9$
Ставангер, Норвегия . . . . .	1.4	0.3360	$1.93 \cdot 10^{-3}$	98.6	$8.04 \cdot 10^8$
Зорумзассен, Норвегия . . . . .	19.5	0.0108	$1.77 \cdot 10^{-5}$	98.9	$2.35 \cdot 10^8$
Отгерстранд, Норвегия . . . . .	20.0	0.0157	$0.67 \cdot 10^{-4}$	99.3	$5.65 \cdot 10^8$
Твейт, Ивеланд, Норвегия . . . . .	16.3	0.0133	$0.82 \cdot 10^{-4}$	99.0	$8.82 \cdot 10^8$
Коббернугер, Норвегия . . . . .	26.0	0.0033	$0.50 \cdot 10^{-4}$	98.7	$8.62 \cdot 10^8$
Ватгерфиорд, Норвегия . . . . .	20.3	0.0272	$4.34 \cdot 10^{-4}$	99.9	$2.29 \cdot 10^9$
Торейбай, Норвегия . . . . .	25.4	0.0075	$3.24 \cdot 10^{-4}$	99.4	$6.15 \cdot 10^8$
Туфтан, Норвегия . . . . .	17.6	0.0155	$7.98 \cdot 10^{-5}$	99.1	$9.62 \cdot 10^8$
Сан Антонио, Чили . . . . .	50.0	0.0519	$6 \cdot 10^{-6}$	—	$2.5 \cdot 10^7$
Прейзак, Лакорнэ, Канада . . . . .	22.2	0.0055	$3.70 \cdot 10^{-5}$	99.0	$9.68 \cdot 10^8$
Ксангеб, Наманья-ледд, Африка . . . . .	16.1	0.0795	$1.02 \cdot 10^{-3}$	99.3	$1.82 \cdot 10^9$
Рудник Натас, Африка . . . . .	13.8	0.0502	$2.02 \cdot 10^{-4}$	98.9	$5.51 \cdot 10^8$
<b>Гадолинит</b>					
Фрикстад, Норвегия . . . . .	400.0	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$2.75 \cdot 10^{-7}$	12.1	$8.32 \cdot 10^8$

Полученная удельная активность пропорциональна количеству нерадиогенного осмия. Зная количество выделенного из образца осмия, определяемого спектрофотометрически, его удельную активность и удельную активность стандартного образца осмия, можно определить содержание радиогенного  $\text{Os}^{187}$  в образце. Чувствительность данного метода определяется чувствительностью химического определения осмия.

Определений возраста минералов осмиевым методом до сего времени сделано немного. Табл. 157, взятая из работы Герра и Мерца (Herr, Merz, 1958), показывает величины возраста ряда молибденитов и одного гадолинита из различных месторождений. Период полураспада  $\text{Re}^{187}$  был принят равным  $6.2 \cdot 10^{10}$  лет. Для некоторых молибденитов возраст определялся также свинцовым методом по ассоциированным урановым минералам.

Таким образом, применение осмиевого метода в настоящее время связано с рядом трудностей в определении малых количеств осмия и его изотопного состава. Однако дальнейшее развитие этого метода, по-видимому, позволит в значительной мере расширить его применение.

## § 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ПО ПЛЕОХРОИЧЕСКИМ ОРЕОЛАМ

Плеохроическими ореолами называют кольцеобразные окрашенные зоны, наблюдаемые в некоторых минералах, таких, как слюды, полевой и плавиковый шпат, которые образуются вокруг микровключений зерен радиоактивных минералов под воздействием испускаемых ими  $\alpha$ -частиц. Интенсивность окраски ореолов зависит от  $\alpha$ -активности микровключений и от длительности воздействия этого излучения на минерал. Отношение между интенсивностью окраски ореолов и числом  $\alpha$ -частиц, вызывающих такую окраску, может быть установлено либо путем изучения ореолов в минералах известного возраста, либо при воздействии искусственного  $\alpha$ -источника на минерал. Из соотношения между количеством  $\alpha$ -частиц, образующих соответствующую окраску минерала, и активностью микровключений может быть установлен возраст минерала.

$\alpha$ -частицы, вылетающие с большой скоростью из распадающегося ядра, движутся прямолинейно. При прохождении через вещество частицы испытывают столкновение с электронами и, теряя часть своей энергии на ионизацию, замедляются до полной остановки.

$\alpha$ -частицы каждого радиоактивного изотопа имеют различную, но строго определенную длину пробега, которая в воздухе равна нескольким сантиметрам. Обычно пробег  $\alpha$ -частиц

определяют в сухом воздухе при нормальном давлении (760 мм) и 0 или 15° С. Длина пробега  $\alpha$ -частицы зависит от продолжительности жизни излучающего ее элемента. Чем больше период полураспада радиоактивного изотопа, тем меньше длина пробега частицы. Гейгер и Неттол установили связь между пробегом  $\alpha$ -частицы и постоянной радиоактивного распада, которая выражается соотношением

$$\ln R = A + B \ln \lambda,$$

где  $\lambda$  — константа распада;  $R$  — длина пробега  $\alpha$ -частицы в воздухе при 15° и 760 мм;  $A$  и  $B$  — константы.

Потеря энергии  $\alpha$ -частицы на единице пути в веществе пропорциональна числу атомов в единице объема и их тормозной способности. Брегг и Климан установили приближенное соотношение между пробегом  $\alpha$ -частицы и химическим составом среды, через которую проникает частица, согласно которому атомная тормозная способность пропорциональна корню квадратному из атомного веса:

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{\rho_B}{\rho_A} \sqrt{\frac{A_a}{B_b}},$$

где  $R$  — пробеги  $\alpha$ -частиц в веществе  $A$  и  $B$ ;  $\rho$  — плотности веществ  $A$  и  $B$ ;  $A_a$ ,  $A_b$  — атомные веса.

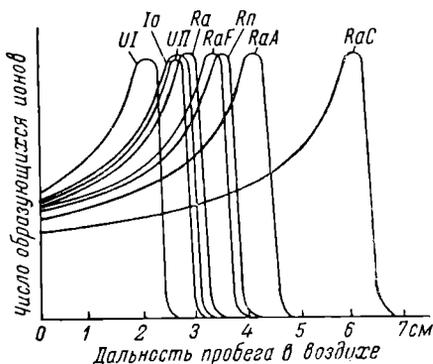
Если  $A$  и  $B$  состоят из нескольких элементов, то следует просуммировать квадратные корни из атомных весов каждого элемента. Из приведенного соотношения следует, что отношение длины пробега  $\alpha$ -частицы в воздухе и в данном твердом теле для различных радиоактивных изотопов является величиной постоянной.

Если  $A$  является воздухом, в котором длина пробега  $\alpha$ -частицы известна, а  $B$  — каким-либо твердым телом, то легко рассчитать длину пробега  $\alpha$ -частицы в твердом теле. Для удобства введено представление о длине пробега  $\alpha$ -частицы в твердом теле, эквивалентной ее пробегу, равному 1 см в воздухе. В литературе по определению возраста эта величина названа «фактором обращения». Определив «фактор обращения» для одного из  $\alpha$ -излучателей, например в биотите, и зная длину пробега в воздухе других  $\alpha$ -излучателей, легко вычислить их длину пробега в биотите. Вычисленные «факторы обращения» находятся в хорошем согласии с экспериментально найденными величинами. «Фактор обращения» легко определить путем сравнения измеренного радиуса кольца в плеохроническом ореоле, соответствующего какому-либо радиоактивному изотопу (обычно RaC') с длиной пробега этих  $\alpha$ -частиц в воздухе.

Детальные исследования Брега показали, что ионизирующее действие  $\alpha$ -частицы неодинаково на отдельных участках своего пути. Оно достигает максимума в конце пути и затем резко падает до нуля (фиг. 127).

Теперь обратимся к результатам воздействия  $\alpha$ -частиц на некоторые минералы, т. е. к образованию ореолов.

Образование ореолов в значительной степени напоминает фотографический процесс. Хорошо известно и изучено действие  $\alpha$ -лучей на фотографическую пластинку. Сильно активные минералы и препараты самофотографируются в течение короткого срока, малоактивные препараты и породы — лишь после длительной экспозиции. В природе фотографическими пластинками являются некоторые минералы, способные сохранять следы действия  $\alpha$ -лучей. Для образования ореолов необходимо наличие источника радиоактивного излучения и способности минерала окрашиваться под действием  $\alpha$ -частиц.



Фиг. 127. Ионизирующее действие  $\alpha$ -частиц, испускаемых  $\alpha$ -излучателями уранового ряда.

Образование ореолов под воздействием  $\alpha$ -частиц обусловлено ионообразованием, а размеры кольца зависят от ионизирующей способности отдельных видов  $\alpha$ -частиц. Джоли первый указал на то, что ореолы вызваны радиоактивностью включений, и показал, что структура ореолов находится в связи с ионизирующей способностью различных  $\alpha$ -частиц. Благодаря тому, что ионизирующая способность некоторых  $\alpha$ -излучателей уранового ряда почти совпадает, в ореолах, обусловленных включениями, содержащими элементы уранового ряда, наблюдается лишь пять колец.

Источник радиоактивного излучения находится обычно в центре ореола и имеет очень малые размеры. Гендерсон и Тэрнбэл (Henderson, Turnbull, 1934) показали, что размер ядра ореола в биотите составляет около 1  $\mu$ . При наличии точечного ядра получают ореолы правильной формы, но при этом имеется некоторый предел его активности, при котором в течение геологического времени может образовываться нормальный ореол.

Определение возраста минералов можно производить и по ореолам, размеры которых значительно больше длины пробега  $\alpha$ -частиц. Так, Хайаси (Hayase, 1954) изучал плеохроические ореолы, образованные вокруг ядер, размером 25—35  $\mu$ . Были исследованы также ореолы, размеры ядер которых более 50  $\mu$  (Deutsch et al., 1955, 1957; Deutsch, 1957).

Минералы, в которых наблюдаются ореолы, различны по своему химическому составу. Окраска минералов под действием  $\alpha$ -частиц, вероятно, происходит благодаря процессам окисления или благодаря образованию металлических коллоидов.

Наиболее изучены ореолы, наблюдаемые в биотитах, образование которых, согласно представлениям Пуля (Poole, 1928), происходит благодаря разложению воды под действием  $\alpha$ -частиц и последующему окислению закисного железа в окисное. Подтверждением такого объяснения образования ореолов могут явиться расчеты, показывающие, что число  $\alpha$ -частиц, необходимое для дегидратации и почернения слюды, одно и то же. В плавиковом шпате окраска, по-видимому, возникает в результате образования коллоидных частиц кальция. Интенсивности окраски ореолов при одном и том же радиоактивном источнике излучения сильно зависят от их химического состава и могут значительно отличаться друг от друга.

В табл. 158 приведены радиусы плеохроических колец в биотитах для урановых и ториевых ядер, излучающих  $\alpha$ -частицы (Henderson, Sparks, 1939).

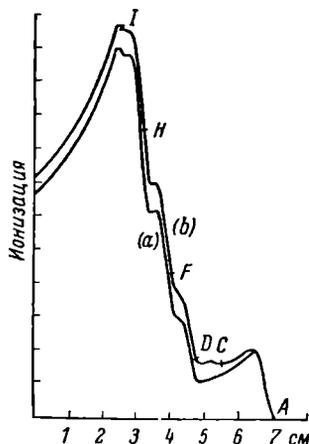
Т а б л и ц а 158

## Радиусы колец в плеохроических ореолах в биотите

Урановые ореолы		Ториевые ореолы	
ядро ( $\alpha$ -излучатель)	радиус кольца, $\mu$	ядро ( $\alpha$ -излучатель)	радиус кольца, $\mu$
U <sup>238</sup> (UI) . . . . .	12.7	Th <sup>232</sup> Th . . . . .	12.4
U <sup>234</sup> (UII) . . . . .	} 15.3	Th <sup>228</sup> RdTh . . . . .	} 20.0
Th <sup>230</sup> (Io) . . . . .		Th <sup>224</sup> ThX . . . . .	
Ra <sup>226</sup> (Ra) . . . . .		Rn <sup>220</sup> Tn . . . . .	
Rn <sup>222</sup> (Rn) . . . . .	Po <sup>212</sup> ThC . . . . .		
Po <sup>210</sup> (RaF) . . . . .	} 19.9	Po <sup>216</sup> ThA . . . . .	} 27.8
Po <sup>218</sup> (RaA) . . . . .		Po <sup>212</sup> ThC' . . . . .	
Rn <sup>210</sup> (An) . . . . .	} 27.2		
Bi <sup>211</sup> (AcC) . . . . .			
Po <sup>214</sup> (RaC') . . . . .	34.2		

Образцы, обусловленные  $\alpha$ -излучающим изотопом самария, имеют, по мнению Гендерсона и Тэнрбэла, диаметр кольца 5.2  $\mu$ . В отношении обнаруженного кольца с диаметром 8.6  $\mu$ , так называемого кольца *K*, вопрос о природе элемента, вызывающего образование такого кольца, до сих пор не выяснен. Возможно, что образование ореола обусловлено присутствием радиоактивного изотопа висмута. Фараги и Бертло (Farragui, Berthelot, 1951) обнаружили признаки радиоактивности висмута с периодом полураспада  $2.7 \cdot 10^7$  лет. Было вычислено, что излучаемые висмутом  $\alpha$ -частицы должны иметь пробег, равный 1.85 см в воздухе. Эта величина сравнима с воздушным эквивалентом для *K*-колец.

Гендерсон окончательно подтвердил мнение Джели о зависимости размера колец ореолов от ионизирующей способности отдельных видов  $\alpha$ -частиц на основании сравнения полученных микрофотограмм с суммарной ионизационной кривой (фиг. 128).



Фиг. 128. Сопоставление суммарной ионизационной кривой с кривой, полученной микрофотографированием ореола.

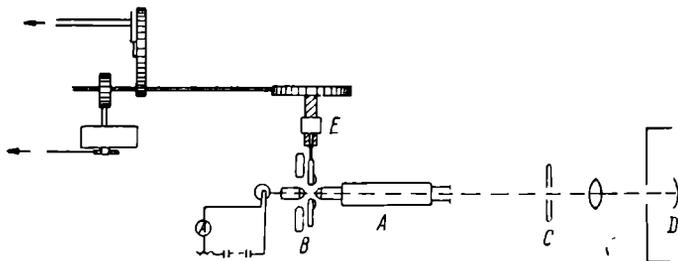
### Методы определения размеров и интенсивности окраски ореола

Размеры ореолов очень малы, порядка длины пробега  $\alpha$ -частиц в твердых веществах. Если учесть, что они имеют расплывчатый характер, становится очевидным, что визуальные методы определения размеров и интенсивности окраски ореолов не могут претендовать на большую точность.

Впервые Керр-Лаусон (Kerr-Lawson, 1927, 1928) применил микрофотографирование ореолов и измерение их окраски с помощью фотометра. Примененный метод дал возможность точно определить строение ореола и провести количественное изучение. Однако по этому методу запись степени почернения в ореоле искажается, если не проводить калибрование фотопластинки, но даже снятие калибровочной кривой не устраняет искажений, обусловленных неоднородностью пластинки.

Для устранения этих ошибок Гендерсон и Бэйтсон (Henderson, Bateson, 1934) применили фотоэлектрическую схему с записью изменения интенсивности почернения на самописце.

На фиг. 129 дана схема прибора Гендерсона. Микроскоп *A* расположен горизонтально, образец биотита хорошо укрепляется на подвижной каретке *B*. За микроскопом помещается щель *C*, после которой свет попадает в окошечко цезиевого вакуумного фотоэлемента. Источником света является автомобильная лампочка. Ток от фотоэлемента *D* увеличивается в  $8.5 \cdot 10^5$  раз и регистрируется гальванометром Арсонваля. Изменение фотоэлектрического тока порядка  $10^{-14}$  ампер производит отклонение зайчика гальванометра, применявшегося Гендерсоном и Бэйтсоном, на 1 мм. Усилительная схема ско-



Фиг. 129. Схема прибора Гендерсона.

струирована так, чтобы существовала линейная зависимость между входящим и исходящим из нее током. Микрометрический винт *E* вращается с помощью электрического мотора со скоростью 1 оборот в 100 мин. Точность измерения не более 1%.

Благодаря работам Гендерсона и его сотрудников достигнута большая точность в методах определения размеров и интенсивности окраски ореолов.

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

Если активность ядра мала и прошел недостаточный срок времени для образования внешнего кольца ( $RaC'$ ), то наблюдается лишь внутренний круг, т. е. в этом случае наблюдается эмбриональная стадия развития ореола. При большой активности ядра или при более длительной экспозиции образуются нормальные ореолы. Но если активность ядра больше определенной величины или время, прошедшее с момента образования минерала, очень велико, то происходит явление, аналогичное соляризации — с определенного момента при увеличении экспозиции происходит уменьшение интенсивности окраски ореола. Это явление было экспериментально установлено Едрзеевским (Jedrzejewski, 1928).

Как показали Джоли и Резерфорд (Joly, Rutherford, 1913), для получения окрашенного кольца в биотитах необходимо излучение ядра порядка  $10^{13}$   $\alpha$ -частиц/см<sup>2</sup>. По подсчетам Гуддена (Gudden, 1919), образование ореола нормальной интенсивности в девонской слюде происходит при наличии включения, содержащего  $10^{-11}$  г урана или  $10^{-17}$  г радия. При такой активности в течение года испускается лишь 30  $\alpha$ -частиц.

Экспериментальные исследования Дейч, Кипшера и Пиччиотто (Deutsch et al., 1957) показали, что окраска ореола появляется при интенсивности облучения, равной  $2 \cdot 10^{13}$   $\alpha$ -частиц на 1 см<sup>2</sup>, что находится в хорошем согласии с данными Джоли.

В табл. 159 приведены данные о зависимости интенсивности окраски ореола от количества  $\alpha$ -частиц (Deutsch et al., 1957).

Т а б л и ц а 159

**Интенсивность окраски ореола и радиус ореола  
для различных доз  $\alpha$ -частиц**

Окраска	$\bar{D}$ , усл. ед.	r, $\mu$	$\alpha$ /см <sup>2</sup>
Очень слабая . . . . .	3	10	$10^{14}$
Слабая . . . . .	7	20	$5 \cdot 10^{14}$
Средняя . . . . .	10	25	$10^{15}$
Интенсивная . . . . .	20	30	$4 \cdot 10^{15}$
Насыщенная . . . . .	—	36	—
Обратимая . . . . .	30	42	$5 \cdot 10^{15}$

Необходимо отметить, что биотиты, взятые из различных мест, обладают неодинаковой чувствительностью к образованию окраски при одинаковом облучении  $\alpha$ -частицами. Таким образом, при одной и той же дозе облучения может образовываться различная окраска ореолов.

**Определение возраста пород по ореолам**

Для определения возраста необходимо знать, какое количество  $\alpha$ -частиц вызывает соответствующее почернение, и определить активность ядра. Впервые Джоли и Резерфорд (Joly, Rutherford, 1913) предложили производить определение возраста по ореолам с помощью искусственных эталонов сравнения, полученных при воздействии на образцы слюды определенного количества эманации. Эталоны приготавливались из тех же образцов слюд, в которых были обнаружены ореолы.

Для вычисления возраста необходимо также знать содержание радиоактивных элементов в ядре. Обычно размеры ядра столь малы, что не представляется возможным произвести определение содержания радиоэлементов в ядре никакими методами, кроме метода толстослойных эмульсий. До появления микрорадиографирования определение активности включения производилось путем установления вида включения и размеров ядра измерениями под микроскопом.

Тогда, полагая, что данный минерал, находящийся во включении, имеет определенные размеры, и предполагая, что содержание урана и продуктов его распада соответствует обычному содержанию в минералах данного вида, рассчитывается количество испускаемых  $\alpha$ -частиц.

Приведем пример вычисления возраста таким методом. Предположим, что окраска ореола соответствует окраске эталона А. Радиус кольца 16  $\mu$ . Количество  $\alpha$ -частиц, образовавшее данный ореол эталона, нам известно и составляет  $590 \cdot 10^6$ . Так как каждый атом урана при своем превращении в атом свинца испускает 8  $\alpha$ -частиц, то общее число распавшихся атомов будет  $74 \cdot 10^6$  атомов, что соответствует массе урана, равной  $28 \cdot 10^{-15}$  г урана. В настоящее время количество урана в ядре при 10%-м его содержании составляет  $418 \cdot 10^{-15}$  г, следовательно, первоначальное количество урана в ядре было  $418 \cdot 10^{-15}$  г +  $28 \cdot 10^{-15}$  г =  $446 \cdot 10^{-15}$  г урана.

Отсюда получаем, что из 1 г урана за это время осталось бы лишь 0.9373 г урана. А так как

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

где  $U_t$  — количество атомов урана ко времени  $t$ ;  $U_0$  — количество атомов урана в начальный момент;  $\lambda$  — константа распада урана;  $t$  — время, прошедшее с момента образования ядра, можно произвести вычисление возраста породы. Полученный возраст в 470 млн лет был вычислен исходя из 10%-го содержания урана в ядре, если же принять содержание урана равным 20%, то получится возраст  $240 \cdot 10^6$  лет. При уменьшении процентного содержания урана соответственно увеличивается возраст, при 0.1% урана (обычное содержание урана в цирконах) вычисленный возраст будет  $47 \cdot 10^9$  лет.

При определении возраста, произведенном Резерфордом и Джоли по плеохроическим ореолам, получались большие колебания в результатах.

Метод ореолов является вторичным методом. Процесс, на котором он основан — действие  $\alpha$ -частиц на минерал, — зависит от очень большого числа факторов, причем в течение гео-

логического времени могли произойти значительные перемены во внешних условиях.

Расхождения, получаемые при таком способе расчета, совершенно естественны, так как, помимо недостатков, присутствующих самому методу, для расчетов был сделан ряд недостаточно обоснованных допущений.

Основными недостатками приведенного метода определения возраста являются следующие.

1. Постоянство радиоактивного распада несомненно, но отсюда еще не следует, что действие  $\alpha$ -частиц на минерал в течение геологического времени оставалось постоянным. Скорее всего можно ожидать, что такое действие не было постоянным. Выбор нормальных ореолов произволен. Передержку можно заметить, но и в нормальных ореолах может быть ряд изменений, которые иногда не обнаруживаются.

2. Эталоны сравнения, изготовленные с помощью значительных доз  $\alpha$ -частиц, не соответствуют ореолам, образованным в течение длительного геологического периода. Кратковременное действие сильных препаратов не адекватно действию очень малых количеств радиоактивных веществ в течение значительного периода времени. Оно может отличаться не только количественно, но и качественно. Кроме того, оказывается невозможным производить сравнение непосредственно с эталоном, так как имеются различия в спектре энергий  $\alpha$ -частиц, обусловленные неидентичностью геометрических условий в процессах облучения (Deutsch et al., 1957).

3. На интенсивность окраски ореолов оказывают воздействие сравнительно небольшие изменения в температурных условиях и давлении. Такие изменения вполне допустимы в течение длительного геологического времени. Гудден (Gudden, 1919) детально изучил влияние температуры на окраску ореолов и нашел экспоненциальную зависимость интенсивности окраски от температуры. Пул (Poole, 1928) показал, что окраска ореолов может полностью исчезнуть при нагревании. В то же время Едрзеевский (Jedrzejowski, 1928) указал на то, что под влиянием нагревания, наоборот, может происходить образование окраски. Отсюда следует, что в течение геологического времени могли происходить разнообразные изменения окраски.

4. Трудно ожидать, что радиоактивный изотоп, вызывающий почернение, распределен в минерале равномерно. Скорее можно ожидать негомогенность распределения, поэтому, по видимому, более вероятно ожидать неравномерность окрашивания кольца ореола, тем более, что и минерал, в котором образуются ореолы, очевидно, может неодинаково реагировать на облучение  $\alpha$ -частицами.

5. При образовании ореолов большие искажения могут последовать в результате процессов выщелачивания и эманирования. Распределение эманаций вдоль трещин и капилляров в очень незначительном объеме (размеры ореолов составляют лишь десятки микрон) легко можно ожидать даже для плохо эманлирующих минералов. Количественно оценить роль эманирования в процессе образования ореолов не представляется возможным. Выщелачивание радиоактивных изотопов также может оказать большое влияние на образование ореолов. Помимо того, что выщелачивание нарушает радиоактивное равновесие, трудно ожидать, что все радиоактивные изотопы сконцентрированы в ядре или равномерно распределены в ядре включений. Несомненно, что в ряде случаев вследствие большой подвижности в минералах продуктов распада урана или тория должно наблюдаться размазанное положение радиоактивных изотопов по всему ореолу.

6. Определяемая активность ядра по его размеру и условно принимаемым величинам содержания радиоактивных изотопов сильно отличается от истинного значения. Одновременное присутствие урана и тория в минерале ядра затрудняет возможность определения активности включения.

Все это говорит о том, что метод, предлагаемый в таком виде, не может претендовать на сколько-нибудь удовлетворительную точность.

Второй метод определения возраста минералов по ореолам предложил Гендерсон (Henderson, 1934). В основу метода была положена различная интенсивность излучения актинового ряда в зависимости от возраста минерала. Чтобы иметь возможность произвести определение возраста, достаточно найти величину отношения какого-либо члена актинового ряда к члену уранового ряда, например  $\frac{AcC}{RaC'}$ , и возраст может быть определен. Пусть  $N_1$  и  $N_2$  — количество атомов UI и актиноурана, существующие в настоящее время;  $n_1$  и  $n_2$  — количество атомов RaC' и AcC, образовавшееся в течение времени  $T$ , а  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — константы распада урана I и актиноурана. Тогда

$$n_1 = N_1 (e^{\lambda_1 t} - 1) \text{ и } n_2 = N_2 (e^{\lambda_2 t} - 1).$$

Отношение числа распадающихся атомов AcU и UI в настоящее время нам известно, обозначим его через  $B$ .

Тогда

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\lambda_1 B (e^{\lambda_2 t} - 1)}{\lambda_2 (e^{\lambda_1 t} - 1)}.$$

Так как величины  $B$ ,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  известны, то достаточно знать значение отношения  $n_2/n_1$ , и время может быть найдено. Это уравнение легко всего решается графически по кривой зависимости  $n_2/n_1$  от времени. Из этой кривой следует, что метод применим только к минералам, возраст которых более 400 млн лет. Для более молодых минералов отношение асимптотически приближается к величине  $B$ .

Отношение  $n_2/n_1$  можно определять по интенсивности окрасок, обусловленных действием  $\alpha$ -частиц  $\text{RaC}'$  и  $\text{AcC}$ , но непосредственно их измерить не удастся, так как длина пробега короткоживущих продуктов распада урана и актиноурана незначительно отличается друг от друга.

На основании полученных соотношений между  $\frac{\text{AcC} + \text{An}}{\text{AcA} + \text{RaC}'}$  и  $\frac{\text{AcC}}{\text{RaC}'}$  Гендерсон принял для практических расчетов значение, равное 3. Поэтому при определении возраста необходимо знать только соотношение  $\frac{\text{AcC} + \text{An}}{\text{AcA} + \text{RaC}'}$ , чтобы найти значение  $\frac{\text{AcC}}{\text{RaC}'}$ .

Метод был применен при определении возраста трех биотитов. При расчете величина  $B$  припималась равной 0.04, а  $T_{\text{AcU}} = 4 \cdot 10^8$  лет.\* В табл. 160 приведены результаты, полученные Гендерсоном (Henderson, 1934).

Таблица 160

## Результаты определения возраста по плеохроическим ореолам

Минерал	Число микрофотограмм	Среднее значение для отношения $\frac{\text{AcC} + \text{An}}{\text{AcA} + \text{RaC}'}$	Отклонение от среднего, %	Среднее значение $\frac{\text{AcC}}{\text{RaC}'}$	Возраст, млн лет
Биотит Renfrew . . . .	16	0.240	15.4	0.030	800
Биотит Murray Bay . .	2	0.228	11.0	0.076	750
Биотит Mt. Apatite . .	1	0.117	—	0.039	400

Наиболее отчетливые результаты были получены для первого биотита. Вычисленный возраст находится в согласии с данными, полученными свинцовым методом.\*\* Возраст второго

\* В настоящее время принятой величиной  $T_{\text{AcU}}$  является  $7.07 \cdot 10^8$  лет.

\*\* В этом случае при определении возраста свинцовым методом изотопный анализ выделенного свинца не производился.

биотита вычислен лишь по двум микрофотограммам и равен 750 млн лет. По геологическим данным, возраст этих пород относится к докембрию. В третьем биотите нормальные ореолы встречались очень редко и определение возраста проведено по одной микрофотограмме. Вычисленный возраст менее 400 млн лет.

Метод определения возраста минералов, предложенный Гендерсоном, в отличие от предыдущего метода, лишен ряда существенных ошибок. Прежде всего метод не требует установления величины активности включения, что в значительной степени снижает ошибки, присущие первому методу.

Несмотря на то, что мы сравниваем интенсивность окрасок колец, образованных в одном и том же минерале при прочих равных условиях, у нас не может быть уверенности в том, что интенсивности окрасок, производимые различными  $\alpha$ -излучателями, будут находиться в полном соответствии между собой. Можно представить, что минерал, в котором образуются ореолы, не идеально однороден, тогда заключение о сравнительной интенсивности колец окажется неправильным. Кроме того, ряд уже рассмотренных факторов также оказывает влияние на интенсивность окраски ореолов, следовательно, и на определение возраста. Действительно, процессы эманирования и выщелачивания и в этом методе вычисления возраста могут привести к значительному искажению результатов определения. Изменения температуры и давления также оказывают воздействие на степень окраски ореолов и также могут приводить к ошибочным результатам.

К тому же точность определения возраста этим методом очень невелика. При определении возраста биотита Renfrew максимальные отклонения результатов, полученные при определении величины  $\frac{AcC}{RaC'}$  по ореолам одного и того же месторождения, доходили почти до 100%. В большинстве случаев определения производились по небольшому количеству ореолов, и в этом случае ошибка может достигать очень большой величины.

Метод Гендерсона не может претендовать на большую точность, однако в отдельных случаях он может оказаться полезным, особенно при изучении геохимического поведения элементов в породах.

Применение микрорадиографирования с помощью толсто-слойных эмульсий для определения возраста по плеохроическим ореолам позволило по-новому подойти к вопросу установления по ореолам возраста минералов (Нее, 1948).

Оказалось, что для определения возраста не обязательно иметь ореолы правильной формы с точечным ядром; определения

вполне возможны и на ореолах, размер ядра которых порядка 40—50  $\mu$ . Радиус ядра такого включения много больше длины пробега  $\alpha$ -частицы.

Применив микрорадиографирование методом толстослойных эмульсий, Хайаси (Hayase, 1954) изучал плеохроические ореолы различных японских гранитов с диаметром ядер включения порядка 25—35  $\mu$ . С помощью толстослойных эмульсий была определена величина активности ядер. Для определения возраста велось сравнение интенсивности почернения ореолов с интенсивностью окраски стандартных ореолов, полученных при облучении минералов различными дозами  $\alpha$ -частиц. Так как активности включений были определены, вычисление возраста не представило особых трудностей. Интересно отметить, что в одном и том же граните микровключения имеют различные величины активности.

Однако Дейч, Киппер и Пиччиотто (Deutsch et al., 1957) указали на ошибочность такого метода определения возраста минералов и отказались от аналогичных исследований, проводившихся ими ранее.

Очевидно, что эталоны, полученные при кратковременном облучении  $\alpha$ -частицами, не будут давать соотношения между интенсивностью окраски ореола и числом  $\alpha$ -частиц, так как геометрия при таком облучении не соответствует геометрии в процессе образования ореола в природных условиях. Кроме того, энергетический спектр  $\alpha$ -частиц также различен. Для установления связи между окраской искусственных эталонов и естественных ореолов необходимо более подробно знать механизм окрашивания ореолов или выяснить соотношение между интенсивностью окраски естественного ореола и интенсивностью окраски искусственного ореола, образованного при облучении тем же количеством  $\alpha$ -частиц той же энергии.

В связи с этим был предложен и применен новый метод определения возраста по плеохроическим ореолам, основанный на следующем (Deutsch et al., 1955; Deutsch, 1957; Deutsch, Longinelli, 1959). Если установить активность микровключений ореолов двух различных биотитов, возраст одного из которых установлен другим методом, оказывается возможным произвести определения возраста по сопоставлению интенсивности окраски двух ореолов. Для того чтобы такое сопоставление оказалось справедливым, необходимо убедиться в том, что оба биотита имеют одинаковую чувствительность к образованию ореолов под действием равной дозы  $\alpha$ -частиц. Для этого следует исследовать изменения оптической плотности в зависимости от дозы  $\alpha$ -частиц при искусственном облучении одним и тем же источником  $\alpha$ -частиц. Если оба исследованных биотита обнаружат

одинаковую чувствительность к действию  $\alpha$ -частиц, то вычислить возраст минерала можно по простой пропорции. Если оказывается, что образцы имеют неодинаковую чувствительность, можно ввести соответствующую поправку. Этот метод применялся для определения последовательности образования гранитов Апеннин.

Хотя последний метод устраняет многие затруднения, присущие рассмотренным ранее методам определения по плехроическим ореолам, но он не устраняет возможности искажения получаемых результатов за счет неоднородности исследуемых минералов. Кроме того, отрицательное влияние могут оказать процессы эманирования и выщелачивания. Всякое изменение температуры и давления также может привести к серьезным ошибкам.

Метод определения возраста минералов по плехроическим ореолам не нашел широкого применения в силу рассмотренных недостатков. Кроме того, большим неудобством этого метода определения возраста является малая распространенность хорошо образованных ореолов. До сего времени в руках исследователей было очень ограниченное их число. Попытки усовершенствования метода продолжаются и в настоящее время, тем не менее при любом усовершенствовании этот метод вряд ли сможет конкурировать с большинством других методов, основанных непосредственно на явлении радиоактивного распада, так как в основу метода положен вторичный процесс, сопровождающий радиоактивный распад.

### § 3. КИСЛОРОДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА УРАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

В минералах, содержащих в момент образования уран в четырехвалентной форме, с течением времени происходит окисление его до шестивалентного состояния, так как в результате радиоактивного распада атома урана, связанного в молекулу  $UO_2$ , освобождаются два атома кислорода, которые и окисляют  $UO_2$  в  $UO_3$  и Pb в  $PbO$ .

Этот процесс самоокисления, впервые отмеченный Эльсворсом (Ellsworth, 1925) и почти одновременно Киршем (Kirsch, 1928), Лейн (Lane, 1934) предложил использовать для определения возраста урановых минералов. Так как соотношение четырехвалентной и шестивалентной форм урана в минерале при отсутствии других процессов, приводящих к окислению урана, кроме радиоактивного распада, зависит от возраста минерала, то на основании аналитических данных по содержанию  $UO_2$ ,

$UO_3$  и Pb автор этой книги предложил различные способы расчета этого возраста (Старик, 1938).

**Первый способ.** На основании определения  $UO_2$  и  $UO_3$  в минерале можно рассчитать количество урана, которое находилось в минерале в момент его образования. Оно равняется  $UO_2 + 2UO_3$ . С другой стороны, анализ дает содержание урана в настоящее время. Из соотношения между исходным количеством урана и количеством урана, найденным в настоящее время, можно произвести расчет по обычной формуле

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

**Второй способ.** В расчете можно исходить из найденных в минерале количеств  $UO_2$  и Pb. Первоначально существовавший в минерале уран определяется суммой  $UO_2$  и Pb. Количество урана в минерале в настоящее время определяется с помощью химического анализа. Таким образом, имеется возможность установить соотношение  $U_t/U_0$  и отсюда вычислить возраст.

**Третий способ.** Расчет возраста можно произвести на основании содержания кислорода. Весь кислород в минерале, связанный с ураном и свинцом, при отсутствии химических окислительных процессов соответствует первоначальному количеству урана в соединении  $UO_2$ . Имеющееся в настоящее время количество урана известно из химического анализа. На основании этих данных также можно вычислить возраст.

Лейн применил кислородный метод для определения возраста уранинитов из месторождения Вильберфорс (Канада). Для расчета времени образования минералов он воспользовался схемой окисления Эльворса. Последний обнаружил в канадских уранинитах следы металлического свинца и на этом основании предположил, что в молодых урановых минералах свинец находился в виде металла; кислород же, освобождающийся в результате распада урана, идет только на окисление  $UO_2$  до  $UO_3$ . Схематически процесс можно представить следующим образом:  $UO_2 \rightarrow Pb + O_2 + 8He$ ,  $2UO_2 + O_2 \rightarrow 2UO_3$ . Тогда, если известно содержание  $UO_2$  и  $UO_3$  в минерале, можно вычислить время, прошедшее с момента образования минерала, пользуясь следующим уравнением:

$$\text{Возраст (в годах)} = 1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{U_0}{U_t}, \quad (76)$$

где  $U_0$  — количество урана, которое содержалось в минерале в момент его образования;  $U_t$  — количество урана, содержащееся в минерале в настоящее время. Величина  $U_0$  может

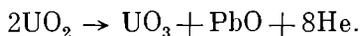
быть вычислена из уравнения (76). Тогда формула расчета возраста принимает следующий вид:

$$\text{Возраст (в годах)} = 1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{7.44 \cdot O(UO_3 + UO_2)}{U_t}$$

или

$$\text{Возраст (в годах)} = 1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{1.5 U(UO_3) + U(UO_2)}{U_t}.$$

Хлопин (1938), полагая, что свинец, находящийся в минерале в атомарном состоянии, должен окисляться кислородом легче, чем  $UO_2$ , занимающий место в узлах кристаллической решетки, в основу вычислений кислородным методом положил другую схему окисления, предложенную Киршем:



Если воспользоваться этой схемой, то формула расчета принимает следующий вид:

$$\text{Возраст (в годах)} = 1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{2U(UO_3) + UO(UO_2)}{U_t}.$$

Формулу можно представить также и в другом виде:

$$\text{Возраст (в годах)} = 1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{7.44 \cdot O(UO_3 + UO_2 + PbO)}{U_t}$$

и

$$1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{29.76O(PbO) + 7.44 \cdot O(UO_2)}{U_t}$$

или

$$1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{2.145PbO + U(UO_2)}{U_t}.$$

Эти рассуждения справедливы только для урановых минералов, в которых отсутствует торий. В том случае, если минералы содержат торий, часть атомов кислорода будет освобождаться при распаде тория. Если содержание тория не очень велико, то приведенные формулы для вычисления возраста необходимо переписать в следующем виде:

$$\text{Возраст (в годах)} = 1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{7.44 \cdot O(UO_3 + UO_2) + 0.36Th}{U_t + 0.36Th}$$

или

$$1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{1.5U(UO_3) + U(UO_2) + 0.36Th}{U_t + 0.36Th}.$$

И если вычисления проводятся по схеме Кирша, то

$$\text{Возраст (в годах)} = 1.44 \cdot 10^{10} \lg \frac{2.145PbO + U(UO_2) + 0.36Th}{U_t + 0.36Th}.$$

В табл. 161 приводятся некоторые результаты, полученные при определении возраста кислородным методом, которые сравниваются с результатом свинцового метода.

Т а б л и ц а 161

## Возраст уранинитов по кислородному методу (Хлопин, 1938)

	Уранинит, Вильбер- форс	Уранинит, обр. 1	Урани- нит, обр. 2
С о д е р ж а н и е, %			
UO <sub>2</sub> . . . . .	39.10	45.83	35.58
UO <sub>3</sub> . . . . .	32.40	27.99	35.11
PbO . . . . .	10.95	0.10	—
ThO <sub>2</sub> . . . . .	10.60	20.24	19.54
В о з р а с т, млн лет			
По свинцовому методу . . . . .	1070	1866	1857
По кислородному методу:			
по Лейну . . . . .	1268	—	—
по Лейну . . . . .	1182	1031	1301
по Хлспяну . . . . .	2176	1897	2377
по Хлопину . . . . .	1639	1888	2090

Рассматриваемый метод содержит в себе ряд гипотез и допущений, которые не всегда достаточно обоснованы. Он может быть применен только к таким урановым минералам, в которых весь уран в момент образования находился в четырехвалентной форме и в которых не содержится никаких других элементов, способных окисляться кислородом, освобождающимся при распаде атомов урана. Предполагается также, что в минерале отсутствуют какие-либо другие окислительные процессы, кроме радиоактивных. Однако обычно протекающие процессы окисления могут превосходить окисление, происходящее благодаря распаду урана. Действительно, согласно анализам Ненадкевича (1926), для уранинитов отношение UO<sub>2</sub>/UO<sub>3</sub> для минералов одного и того же возраста колеблется от единицы до бесконечности. Такие колебания являются большей частью правилом, а не исключением.

Химические анализы, проводящиеся для определения возраста по кислородному методу, позволяют установить содержание UO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub> и Pb, но из них не следует, в какой форме находится свинец. Если принять, что свинец в минерале находится в виде металла, то получается при расчете одно значение возраста, если же принять, что свинец — в форме окисла,

получается другое значение возраста. Как было рассмотрено в главе II, в урановых минералах свинец может находиться в виде металла, а частично в виде окисла.

Для проведения вычислений возраста необходимо выяснить соотношение форм свинца, что к настоящему времени не было сделано. Мешают установлению возраста также примеси обыкновенного свинца.

Минералы, содержащие воду, не могут быть использованы для определения возраста, так как под воздействием радиоактивных излучений вода разлагается, а образующаяся при этом перекись водорода должна окислять  $UO_2$  до  $UO_3$ . Наличие избыточного водорода, образующегося при таком процессе, было обнаружено в некоторых уранинитах (Хлопин и др., 1936).

Кислородный метод не может быть применен к тем минералам, которые подвергались вторичным изменениям. Метод не имеет самостоятельного значения, так как получающиеся результаты часто вызывают большие сомнения, но представляет большой интерес с точки зрения характеристики сохранности минерала.

#### § 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НА ОСНОВАНИИ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В НИХ $Be^{10}$

Иониевый метод позволяет определять скорость образования осадков, возраст которых не превышает нескольких сот тысяч лет. Радиоуглеродный метод может быть применен при исследовании еще более молодых образований. Для установления абсолютной геохронологии океанических осадков, возраст которых исчисляется несколькими миллионами лет, был предложен новый метод, основанный на изучении распределения в них долгоживущего изотопа  $Be^{10}$ ,  $T=2.5 \cdot 10^6$  лет (Arnold, 1956; Goel et al., 1957).

Изотоп  $Be^{10}$  образуется в верхних слоях атмосферы, где под действием частиц высоких энергий, входящих в состав космического излучения, происходит расщепление ядер азота с образованием радиоактивных изотопов  $Be^7$ ,  $Be^{10}$ .

Диффундируя в атмосферу, атомы  $Be^{10}$  адсорбируются на частицах пыли и вместе с дождевой водой выпадают на поверхность Земли. Часть атомов  $Be^{10}$ , попадающая в воды океанов и морей, постоянно увлекается на дно вместе с отлагающимися донными отложениями.

С течением времени содержание  $Be^{10}$  в осадках должно уменьшаться вследствие радиоактивного распада. Если допустить, что за последние несколько миллионов лет скорость осадконакопления оставалась постоянной, а также оставалась по-

стоянной скоростью поступления  $\text{Be}^{10}$  на дно океана, то должно наблюдаться плавное уменьшение содержания  $\text{Be}^{10}$  по длине керна, обусловленное только его радиоактивным распадом. Следовательно, можно рассчитать скорость образования осадка из соотношения содержания  $\text{Be}^{10}$  в различных частях керна, пользуясь известной формулой распада

$$\text{Be}_T^{10} = \text{Be}_0^{10} e^{-\lambda t},$$

где  $\text{Be}_T^{10}$  — концентрация  $\text{Be}^{10}$  в слое осадка, имеющем больший возраст;  $\text{Be}_0^{10}$  — концентрация  $\text{Be}^{10}$  в слое осадка, имеющем меньший возраст;  $\lambda$  — константа распада  $\text{Be}^{10}$ ;  $T$  — время, прошедшее между образованием слоев.

Необходимо отметить, что такие определения связаны с большими трудностями. Абсолютный счет мягкого  $\beta$ -излучения представляет сложную задачу. При выделении  $\text{Be}^{10}$  ( $E=0.56$  Мэв) из больших навесок (порядка нескольких сот граммов) измеряемая активность остается крайне малой, что в значительной степени затрудняет измерения.

Арнольд (Arnold, 1956) исследовал содержание  $\text{Be}^{10}$  в двух кернах красной глины, поднятых в западной части Тихого океана с глубины 2200 м. Каждый керн длиной 120 см и диаметром примерно 5 см был разделен на пять частей. Влажный ил разлагается плавиковой кислотой.  $\text{Be}^{10}$  выделялся экстракцией комплекса ацетилацетоната бериллия бензолом в присутствии трилона В при рН 6—6.5. Требуемая чистота выделяемого  $\text{Be}^{10}$  достигалась повторной экстракцией. Измерения  $\beta$ -активности  $\text{Be}^{10}$  производились двумя тонкостенными счетчиками, окруженными гейгеровскими счетчиками, включенными по схеме антисовпадений. Фон имел величину 0.25—0.5 имп./мин. При расчете содержания  $\text{Be}^{10}$  вводились соответствующие поправки на самопоглощение, на геометрию счета и на потери, имеющие место в процессе химического выделения. Измеряемая  $\beta$ -активность идентифицировалась определением энергии излучения путем снятия кривой поглощения. В табл. 162 приведены данные, полученные Арнольдом.

Результаты показывают, что активность  $\text{Be}^{10}$  уменьшается с глубиной. Однако регулярности в таком уменьшении не наблюдается. Это, по-видимому, можно объяснить неоднородностью керна.

Гоэль и другие (Goel et al., 1957) применили несколько иную методику определения  $\text{Be}^{10}$  при анализе керна, поднятого с глубины 5200 м в Тихом океане. Были исследованы четыре части керна. Вместо разложения ила производилось выщелачивание прокаленного образца соляной кислотой. В качестве носителя

Т а б л и ц а 162

Содержание  $\text{Be}^{10}$  в двух ядрах красной глины  
(координаты станции  $28^\circ$  с. ш.  $125^\circ$  з. д.)

Обра- зец	Глубина в ядре, см	Хими- ческое выде- ление, %	Наблюдаемый счет, имп./мин.	Активность на 1 см <sup>2</sup> глины, расп./мин.
G-2	25—50	37	$0.310 \pm 0.020$	$(7.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$
G-4	75—200	36	$0.184 \pm 0.023$	$(4.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$
H-1	0—25	34	$0.257 \pm 0.037$	$(7.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-3}$
H-2	25—50	56	$0.228 \pm 0.040$	$(4.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$
H-3	50—75	9	$0.063 \pm 0.037$	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-3}$
H-4	75—100	35	$0.143 \pm 0.049$	$(3.8 \pm 1.3) \cdot 10^{-3}$
H-5	100—117	41	$0.142 \pm 0.036$	$(4.9 \pm 1.3) \cdot 10^{-3}$

добавлялось 5 мг  $\text{BeO}$  для контроля за потерями при химическом выделении и для их уменьшения. Результаты определения см. в табл. 163.

Т а б л и ц а 163

Содержание  $\text{Be}^{10}$  в ядре ила (координаты станции  
 $04^\circ 04'$  ю. ш.,  $152^\circ 53'$  в. д.)

Ча- сти ядре- на	Глубина от поверхности дна, см	Хими- ческое выде- ление, %	Наблюдаемая скорость счета, имп. час.	Концентрация $\text{Be}^{10}$ , атом/г
A	132—169	$63 \pm 14$	$5.5 \pm 0.76$	$(1.56 \pm 0.43) \cdot 10^{10}$
B	1401—1449	—	$3.3 \pm 0.6$	
C	2.5—100.5	$(76 \pm 5) \varepsilon$	$3.9 \pm 0.7$	$\frac{1}{\varepsilon} (0.75 + 0.15) \cdot 10^{10}$
E	1312—1398	$(60 \pm 5) \varepsilon$	$2.3 \pm 0.9$	$\frac{1}{\varepsilon} (0.43 + 0.17) \cdot 10^{10}$

Примечание. Фактор  $\varepsilon$  указывает на то, что при выщелачивании могут иметь место потери  $\text{Be}^{10}$ , которые не учтены, но которые, как полагают авторы, для данного ядра постоянны.

Полученные данные позволили авторам сделать ряд выводов. Допустив, что скорость седиментации, так же как и интенсивность космического излучения, оставалась постоянной за последние несколько тысяч лет, авторы вычислили скорость седиментации и скорость отложения  $\text{Be}^{10}$ . Согласно таким расчетам, скорость осадконакопления имеет величину порядка 5.5 мм/тыс. лет, что соизмеримо с принимаемой величиной порядка 1—3 мм/тыс. лет для данного ядра. Вычисленная скорость отложения  $\text{Be}^{10}$ , равная  $2.55 \cdot 10^6$  атомов/см<sup>2</sup> год,

согласуется с величиной, полученной при оценке скорости образования  $\text{Be}^{10}$  на основании сопоставления с данными по содержанию  $\text{Be}^7$  в дождевой воде.

Метод определения скорости осадконакопления, основанный на изучении распределения  $\text{Be}^{10}$  в океанических отложениях, является одним из самых молодых методов определения возраста и потому разработан еще не в достаточной мере. Он может быть применен для установления времени образования только таких осадков, скорость образования которых наименьшая, так как в таком случае концентрация  $\text{Be}^{10}$  будет относительно наибольшей. Скорость образования атомов  $\text{Be}^{10}$  принимается от 0.04 до 0.1 атома/сек. · см<sup>2</sup> поверхности Земли (Arnold, 1956; Peters, 1955). Если интенсивность космического излучения оставалась постоянной в течение последних миллионов лет, то установилось равновесие между скоростью образования и скоростью распада атомов  $\text{Be}^{10}$ . Тогда можно считать, что под каждым квадратным сантиметром океанического дна распадается несколько атомов  $\text{Be}^{10}$  в минуту. Очевидно, что при больших скоростях осадконакопления эта активность распределяется на значительных участках керна и вряд ли удастся получить кривую распределения  $\text{Be}^{10}$  по длине колонки осадка. Для исследования, по-видимому, удобнее всего брать керны красной глины, имеющие возможно больший диаметр. Таким образом, расчет скорости образования осадка по содержанию  $\text{Be}^{10}$  будет справедливым, если имеются следующие условия.

1. Скорость поступления  $\text{Be}^{10}$  на дно океана оставалась постоянной в течение последних нескольких миллионов лет. Это означает, что должны оставаться постоянными интенсивность космического излучения, а вместе с этим и скорость образования  $\text{Be}^{10}$ .

2. Скорость осадконакопления оставалась постоянной в течение этого промежутка времени.

3. В отложившемся осадке не наблюдалось миграции  $\text{Be}^{10}$  по вертикали.

В том случае, если можно изучить изменение удельной активности бериллия (т. е. отношения  $\text{Be}^{10}/\text{Be}^9$ ) по длине керна, расчет скорости будет справедлив при выполнении следующих условий.

1. Должно иметь место постоянство отношения  $\text{Be}^{10}/\text{Be}^9$  в океанической воде в рассматриваемый период. Это условие требует, помимо постоянства скорости образования атомов  $\text{Be}^{10}$ , также постоянства скорости поступления  $\text{Be}^9$  в океан.

2. Необходимо, чтобы при образовании осадка не происходило изменения отношения  $\text{Be}^{10}/\text{Be}^9$  за счет разбавления дестритным материалом, содержащим  $\text{Be}^9$ .

3. Необходимо также, чтобы не имела места миграция изотопов бериллия по вертикали в уже отложившемся осадке.

При определении скорости образования осадка по изменению величины удельной активности изменение скорости седиментации не мешает расчету.

Насколько выполняются рассмотренные условия в природе и каковы дальнейшие возможности и пути применения метода, может быть выяснено только после накопления новых данных по распределению изотопов Ве в водах, взвешая и осадках океана и при сопоставлении этих данных с геохимией других радиоактивных изотопов в океане. К настоящему же времени сделаны только первые определения скорости осадконакопления с помощью бериллиевого метода.

### § 5. КСЕНОНОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА УРАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Процесс спонтанного деления урана, экспериментально установленный Флеровым и Петржаком в 1940 г., протекает значительно медленнее радиоактивного распада. Однако в некоторых минералах за длительное время, прошедшее с момента их образования, накапливается такое количество продуктов деления, которое может быть определено и использовано для установления возраста минерала.

Принципиально определение возраста минерала можно производить по накоплению любого продукта спонтанного деления урана. В настоящее время для ксенона, одного из осколков деления, разработана высокочувствительная и точная методика, позволяющая определять его ничтожно малые количества.

Метод, использующий накопление ксенона для определения возраста минералов, был предложен Хлопиным и другими (1947) и применен ими для установления времени образования некоторых уранинитов (табл. 164). Выделение и определение Хе производится на такой же установке, которая применяется для выделения аргона.

Сопоставление отношения выделенного ксенона к выделенному из того же минерала аргону с отношением этих газов в воздухе показало, что содержащийся в минерале ксенон не воздушного происхождения. Предполагая, что за геологическое время, прошедшее с момента образования минерала, не произошло больших потерь ксенона, авторы произвели вычисление абсолютного возраста минерала, используя следующую формулу:

$$t = \frac{2.3}{\lambda_a} \lg \left( \frac{Xe\lambda_a}{U^{238}\lambda_b Y} + 1 \right), \quad (77)$$

Т а б л и ц а 164

## Результаты определения ксенона в уранините (Хлопин, Герлинг, Барановская, 1947)

Навеска уранита, г	Найденное количество, мм <sup>3</sup> /кг		Отношение Хе/А		$\frac{\text{Хе/А в уранините}}{\text{Хе/А в воздухе}}$
	А	Хе	в урани- ните	в воздухе	
Слепой опыт . . .	130	0.00	—	—	—
351	42	0.71	0.017	0.00001	1700
361	36	0.83	0.023	0.00001	2300

где  $t$  — возраст минерала;  $\lambda_\alpha$  и  $\lambda_\beta$  — константы скорости  $\alpha$ -распада и спонтанного деления; Хе и U — содержание ксенона и урана (в атомах на 1 г);  $Y$  — выход ксенона при спонтанном делении, т. е. доля распадов урана, приводящая к образованию атомов ксенона.

Вычисленная величина возраста для уранинита, равная  $1640 \cdot 10^6$  лет, оказалась в удовлетворительном согласии с данными свинцового метода.

В дальнейшем было показано, что в урановых минералах ксенон может образовываться не только в результате спонтанного деления урана, но также в результате деления урана под действием вторичных нейтронов (Masumaga, Thode, 1950; Fleming, Thode, 1953). Таким образом, в урановых минералах источниками образования ксенона являются два процесса:

- 1) процесс спонтанного деления  $U^{238}$ ;
- 2) процесс нейтронного деления  $U^{235}$  и  $U^{238}$ , причем главную роль играет процесс деления  $U^{235}$ .

Процесс спонтанного деления  $Th^{232}$  не имеет существенного значения, так как период полураспада его спонтанного деления  $10^{22}$  лет. При небольшом содержании тория в минералах образование ксенона в результате нейтронного деления  $Th^{232}$  также играет незначительную роль.

Везерил (Wetherill, 1953) определил изотопный состав ксенона и криптона в минералах: эвксените, монаците и урановой смолке. Он показал, что ксенон в эвксените произошел в основном в результате спонтанного деления урана, в противоположность ксенону из смолки, который является продуктом как спонтанного, так и нейтронного деления изотопов урана. Такое отличие связано с резко различным содержанием в этих минералах редкоземельных элементов, являющихся поглотителями нейтронов. Поэтому в случае эвксенита процент нейтронного деления гораздо меньше, чем в случае урановой смолки.

Однако простой зависимости между содержанием редкоземельных элементов и нейтронным делением не наблюдалось ввиду возможного поглощения нейтронов окружающей породой.

Герлинг и Шуколюков (1959) оценили роль каждого из этих процессов при образовании ксенона. Процент ксенона, образованного в результате нейтронного деления, колеблется от 0 до 34%, причем обнаружилась явная зависимость между содержанием редкоземельных элементов, являющихся поглотителями нейтронов, и процентом нейтронного деления. В некоторых минералах, содержащих значительные количества редких земель, весь ксенон является продуктом спонтанного деления урана.

Изучая содержание ксенона и его изотопный состав в минералах, возраст которых был установлен другими методами, Шуколюков и Герлинг сопоставили данные по содержанию Хе в минералах, полученные экспериментальным путем, с теоретически вычисленным содержанием, которое соответствует возрасту данного минерала. Такое сопоставление показало (табл. 165), что часть ксенона терялась в течение времени, прошедшего с момента образования минерала. В большинстве древних минералов содержание ксенона оказалось значительно ниже теоретически рассчитанного, что говорит о больших потерях ксенона за время жизни минерала; часть молодых минералов также теряла некоторое количество ксенона.

Однако содержание ксенона в образцах Г-4, Г-2, Г-3, ВП, Н-230, Г-1, превышает теоретически рассчитанное количество, вычисленное с применением периода полураспада спонтанного деления, равного  $13 \cdot 10^{15}$  лет, полученного Перфиловым. Если воспользоваться периодом полураспада спонтанного деления урана, предложенным Сегре и равным  $8 \cdot 10^{15}$  лет, то оказывается, что содержание ксенона значительно превышает теоретически вычисленное для образцов Г-1 и Н-230. Авторы предположили, что константа полураспада спонтанного деления урана, принимаемая в настоящее время, завышена, и произвели расчет новой константы на основании геохимических данных.

Для вычисления периода полураспада спонтанного деления  $U^{238}$  были выбраны образцы смолков с максимальным содержанием ксенона. Для этих минералов был известен абсолютный возраст, найденный изотопно-свинцовым методом, равный  $230 \cdot 10^6$  лет. Таким образом, время накопления ксенона было установлено довольно точно. На величину ксенона, образованного в результате нейтронного деления, вводилась поправка, вычисленная по содержанию изотопов Хе<sup>131</sup>, Хе<sup>129</sup>, Хе<sup>136</sup>.

Таблица 165

Сопоставление экспериментальных и теоретических данных по содержанию ксенона в радиоактивных минералах различного возраста (Герлинг, Шуколюков, 1959)

Образец	Возраст, млн лет	Содержание U, %	Содержание Xe, $10^{-7}$ см <sup>3</sup> /г U	Доля нейтронного деления, %	Содержание Xe спонтанного деления, $10^{-7}$ см <sup>3</sup> /г U	Вычисленное содержание Xe, $10^{-7}$ см <sup>3</sup> /г U	Количество потерянного Xe, %
Настуран . . . . .	2100	29.4	15.3	20	12.2	41.0	70
Бреггерит . . . . .	2100	44.9	9.8	14	8.4	41.0	80
Уранинит . . . . .	1950	59.5	14.6	13	12.7	37.8	66
Уранинит . . . . .	1950	59.7	14.6	29	10.4	37.8	72
Уранинит . . . . .	1950	62.7	15.6	24	11.9	37.8	69
Уранинит . . . . .	1950	64.5	12.8	26	9.5	37.8	75
Уранинит . . . . .	1950	56.5	19.5	4	18.7	37.8	50
Уранинит . . . . .	1950	37.4	4.9	31	3.4	37.8	90
Браннерит . . . . .	1950	15.1	5.1	27	3.7	9.0	41
Менделеевит . . . . .	230	67.8	4.4	17	3.7	3.8	3
Смолка Г-1 . . . . .	230	52.0	3.7	34	2.4	3.8	37
Смолка Г-2 . . . . .	230	69.0	3.8	24	2.8	3.8	26
Смолка Г-3 . . . . .	230	18.8	2.9	22	2.3	3.8	39
Смолка Г-4 . . . . .	230	70.5	4.0	18	3.3	3.8	13
Смолка Н-230 . . . . .	200	70.5	3.4	19	2.8	3.3	15
Смолка ВП . . . . .	200	61.8	2.4	23	1.9	3.3	42
Смолка НТ . . . . .	200	36.2	1.1	32	0.75	3.3	77
Смолка НТ-23 . . . . .	200	53.8	0.1	21	0.13	3.3	96
Смолка Яхимово . . . . .	200	45.4	0.16	1	0.12	3.3	96
Смолка Шайгеборн . . . . .	До-кембрий	64.1	8.92	8	8.2	—	—
Уранинит . . . . .	»	59.0	13.6	14	11.7	—	—

Имея содержание ксенона, образованного за счет спонтанного деления, и время, за которое это количество ксенона накопилось, можно вычислить константу распада спонтанного деления.

Решая уравнение (77) относительно  $\lambda_s$  — константы распада спонтанного деления, получаем уравнение

$$\lambda_s = \frac{Xe \lambda_\alpha}{U^{238} Y (e^{\lambda_\alpha t} - 1)},$$

при подстановке в которое возраста минерала и содержания ксенона получается константа спонтанного деления урана.

Аналогичным образом были исследованы самарскиты, имеющие плотную кристаллическую структуру.

Возраст самарскитов, определенный гелиевым, аргоновым и свинцовым методами, равен  $264 \cdot 10^6$  лет, следовательно, потеря ксенона за счет диффузии исключается. В то же время содержание редкоземельных элементов в них достаточно велико, чтобы подавить возможность образования ксенона за счет нейтронного деления. С учетом этих данных была вычислена константа распада спонтанного деления. Средняя величина периода полураспада спонтанного деления, равная  $5.8 \pm 0.5 \cdot 10^{14}$  лет, оказалась близкой к величине, полученной радиохимическими методами.

Пользуясь новым значением константы, авторы учли потери ксенона в ряде образцов, представленных в табл. 165. Оказалось, что более древние образцы теряют относительно больше ксенона, чем молодые. При возрасте  $2 \cdot 10^9$  лет потери ксенона составляли 70%; в минералах, имеющих возраст  $2 \cdot 10^8$  лет, теряется не более 40% радиогенного ксенона, в среднем 15—20%. Исключением явились образцы из Яхимова и Нейгеборна, потерявшие почти весь ксенон.

Определения гелия в исследованных минералах обнаруживают явную связь между потерями гелия и ксенона. В образцах, потерявших значительные количества ксенона, потери гелия были также значительны. Представляет интерес тот факт, что некоторые образцы смолков, потерявшие почти весь радиогенный гелий, содержат практически весь радиогенный ксенон, что, по-видимому, говорит о большой роли радиуса диффундирующих атомов в процессе диффузии инертных газов из урановых минералов.

Для определения возраста урановых минералов ксеноновым методом пригодны образцы с большим содержанием урана, имеющие плотную кристаллическую структуру хорошей сохранности, так как необходима уверенность в отсутствии потерь радиогенного ксенона, накопившегося в течение жизни минерала. Поскольку уранинит, браннерит, бреггерит обнаруживают большие потери ксенона, определения возраста по таким минералам нельзя производить.

Для вычисления возраста минерала необходимо знать изотопный состав выделенного из него ксенона с тем, чтобы иметь возможность ввести поправку на содержание ксенона, образуемого в результате нейтронного деления урана. Если известен изотопный состав ксенона, образующегося в результате нейтронного деления урана и в результате спонтанного деления, введение такой поправки не представляет больших трудностей.

В силу ограниченного числа минералов, пригодных для определения возраста ксеноновым методом, а также сложности выделения и определения ксенона метод не имеет практического значения.

### § 6. КАЛЬЦИЕВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА МИНЕРАЛОВ

Кальциевый метод определения абсолютного возраста был предложен Холмсом (Holmes, 1932). На основании имевшихся в то время данных он предположил, что по накоплению  $\text{Ca}^{41}$ , образующегося в результате  $\beta$ -распада  $\text{K}^{41}$ , можно определить возраст. Дальнейшие исследования показали, что радиоактивным является изотоп  $\text{K}^{40}$ , в результате распада которого образуются  $\text{A}^{40}$  и  $\text{Ca}^{40}$  (см. главу V).

Практическое применение кальциевого метода было затруднено ввиду сложности выделения и определения ничтожно малых количеств радиогенного кальция.

Определение соотношения  $\text{A}^{40}$  и  $\text{Ca}^{40}$  в стассфуртских сильвинах позволило Ингрему и сотрудникам (Inghram et al., 1950) установить нижний предел соотношения  $\beta$ -распада и  $K$ -захвата  $\text{K}^{40}$ .

Полевая и другие (1958б) применили кальциевый метод для определения возраста сильвинов. Было исследовано два образца белого сильвина из пласта «Б» Верхнекамского месторождения и один из Половинской скважины опорного бурения. Определение радиогенного кальция велось масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления. Вычисление возраста производилось по следующему уравнению:

$$\frac{m\text{Ca}^{40}}{n\text{K}^{40}} = \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\beta} + \lambda_K} [e^{(\lambda_{\beta} + \lambda_K)t} - 1],$$

где  $m\text{Ca}^{40}$  — количество радиогенного кальция в образце;  $n\text{K}^{40}$  — содержание изотопа  $\text{K}^{40}$  в образце (в г);  $\lambda_{\beta}$ ,  $\lambda_K$  — константы  $K$ -захвата и  $\beta$ -распада  $\text{K}^{40}$ ;  $t$  — возраст (в млн лет).

Величина возраста, полученная кальциевым методом для перекристаллизованного образца, совпала с величиной, полученной аргоновым методом. Данные же аргонового метода для перекристаллизованных образцов показывают значительно более молодой возраст, что, как полагают авторы, связано с полной потерей ранее образованного радиогенного аргона в процессе перекристаллизации. По-видимому, данные аргонового метода говорят о времени последней перекристаллизации образца, данные же кальциевого метода — о времени образования сильвинов.

### § 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Первую попытку определить время образования марганцевых конкреций, исходя из изучения распределения в них радия, сделал Курбатов (Kurbatov, 1936). Исследуя донные отложения и конкреции Карского моря и озер Карелии, он обнаружил, что конкреции обогащены радием по сравнению с донными отложениями, причем содержание радия в самих конкрециях уменьшается от поверхностного слоя к центру. Так как химический анализ показал постоянство состава слоев, Курбатов предположил, что уменьшение содержания радия обусловливается его распадом, и на этом основании сделал попытку вычислить время образования конкреций.

Была исследована конкреция из Карского моря, поднятая с глубины 58 м. Образец дискообразной формы с галькой в центре имел следующие размеры: ширина 80—90 мм, толщина 11—12 мм, вес 117.74 г; размер гальки 12—30 мм, вес 12.77 г.

Конкреция была разделена на три оболочки. Химический анализ показал постоянство их состава. Результаты определения радия приведены в табл. 166.

Таблица 166

Содержание радия в различных оболочках конкреции из Карского моря

Оболочка	Средняя ширина оболочки, мм	Содержание Ra	
		в % · 10 <sup>10</sup>	в % по отношению к содержанию в оболочке I
1. Внешняя . . . . .	8	19.3	100
2. Средняя . . . . .	10	12.1	62.7
3. Внутренняя . . . . .	14	3.1	16.1

Расчет скорости роста конкреции можно произвести, если принять, что содержание радия во внешней оболочке не изменилось за время, прошедшее с момента образования конкреции. Это содержание берется за 100%. Если отсутствуют материнские элементы, уменьшение содержания радия обусловлено только его распадом, в таком случае можно вычислить время, прошедшее с момента образования слоев конкреции, если известно содержание в них радия. По формуле

$$Ra_t = Ra_0 e^{-\lambda t},$$

где  $Ra_0$  — концентрация радия во внешнем слое;  $Ra_t$  — концентрация во внутреннем слое;  $\lambda$  — константа распада радия, можно найти  $t$  — время, прошедшее между образованием этих слоев.

В рассматриваемом случае внутренняя оболочка является самой ранней. Тогда время, прошедшее от образования 1-й до 2-й оболочек, будет 1100 лет, а от 2-й до 3-й — 4200 лет. Суммарное время образования данной конкреции примерно 5300—5500 лет.

Второй была исследована конкреция из оз. Укш (Карелия). Эта конкреция была разделена на две части. Результаты определения приведены в табл. 167.

Таблица 167

## Содержание радия в различных оболочках конкреции из оз. Укш

Оболочка	Средняя ширина оболочки, мм	Вес, г	Содержание Ra	
			в % · 10 <sup>10</sup>	в % по отношению к содержанию в оболочке 1
1. Внешняя . .	5	5.21	13.5	100
2. Внутренняя	25	4.64	8.6	63.7

На основании приведенных данных Курбатов считал, что конкреция росла от внутренней части до внешней примерно 1030 лет, а возраст всей конкреции приблизительно 2000 лет.

Определения радия, проведенные Петтерсоном (Pettersson, 1943, 1955), подтвердили результаты Курбатова. Согласно его измерениям, содержание радия в марганцевых конкрециях, поднятых из зоны красной глины экспедицией Челленжера, падает от величины порядка  $10^{-10}$  г/г во внешней оболочке, до величины порядка  $10^{-12}$  г/г для внутренних частей. Вычисление скорости радиального роста конкреций из уменьшения содержания радия дало величины от 0.6 до 1.4 мм в тысячу лет, что согласуется с данными Курбатова, причем был отмечен асимметричный рост конкреций. Скорость радиального роста была наибольшей вверх, более медленной — в стороны, наименьшей — вниз.

Крэлл (Kröll, 1955a) изучал распределение радия в марганцевых корках северной части Тихого океана. Обнаруженное им уменьшение содержания радия от поверхностных слоев в глубину позволило на основании тех же допущений вычис-

лить скорость их образования, которая для различных образцов изменялась от 0.5 до 30 мм в тысячу лет.

Необходимо отметить, что такие вычисления времени образования основываются на следующих предположениях.

1. При образовании слоев осаждение радия происходило во все время образования конкреций в равной мере. Это условие может быть справедливым, если в рассматриваемый промежуток времени концентрация радиоэлементов в воде оставалась постоянной, не изменялся химический состав вновь образующихся слоев и т. д.

2. При осаждении радия в процессе образования слоев материнские элементы — уран и ионий — полностью отделялись.

Это предположение можно проверить экспериментально, однако в силу ограниченности материала и чрезвычайной сложности определения столь малых количеств радиоэлементов мы к настоящему времени не имеем полных данных по распределению урана, радия и иония в различных оболочках конкреций. Из имеющихся в литературе данных по определению тория в конкрециях можно сделать только косвенные выводы. Метьюз (Matthews, 1954) при определении тория в марганцевых конкрециях нашел, что конкреции содержат тория от 30 до  $40 \cdot 10^{-6}$  г/г, т. е. показывают обогащение по сравнению с донными отложениями. Согласно определениям Гольдберга и Пиччиотто (Goldberg, Picciotto, 1955), содержание тория в конкрециях в 5 раз превышает его содержание в осадках. Если конкреции обогащены торием, возможно, они обогащены и ионием, который является изотопом тория. В таком случае второе предположение не подтвердится. Это потребует внесения существенных поправок в расчет времени образования. Однако окончательно вопрос о скорости роста марганцевых конкреций может быть выяснен только после прямых определений урана, иония и радия в различных оболочках конкреций.

## § 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ВТОРИЧНЫХ УРАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Еще Мария Кюри обратила внимание на то, что во вторичных урановых минералах отношение радия к урану меньше отношения, характерного для древних урановых минералов. Можно было предположить, что отсутствие радиоактивного равновесия объясняется недостатком времени, прошедшего с момента образования минерала. Действительно, радиоактивное равновесие в урановом ряду устанавливается примерно через  $10^6$  лет, следовательно, минералы, имеющие меньший возраст, содержат меньшие количества радия, чем требуется по равно-

весию с ураном. Если отсутствуют процессы миграции радиоэлементов, то по накоплению долгоживущих продуктов распада можно вычислить время образования минерала.

Произведенные Мюгге и Серуан (Muguet, Seroin, 1920) определения возраста португальских отенитов и Хлопиным (1925) — возраста туямунита были основаны на определении отношения Ra/U в исследуемых минералах. Если предположить, что в момент образования минерал не содержал продуктов распада, то на основании теории распада легко рассчитать время, требуемое для накопления найденного количества радия. При расчете необходимо принять во внимание присутствие долгоживущего радиоактивного изотопа — иония. Мюгге и Серуан не учитывали в своих расчетах ионий, поэтому возраст для отенитов составил менее 2000 лет. Впоследствии Коваржик (Kovarik, 1931) указал на неправильность такого расчета и при учете иония получил возраст для этих отенитов порядка 50 000 лет. Формула расчета возраста, предложенная для данного случая, имела следующий вид:

$$\frac{\text{Ra}}{\text{U}} = 1.304 \cdot 10^{-7} [2.608 - 2.668e^{-9.33 \cdot 10^{-6}t} + 0.060e^{-4.11 \cdot 10^{-4}t}].$$

Хлопиным (1926) было показано, что в природных условиях нарушение равновесия во вторичных урановых минералах может происходить вследствие процессов миграции радия. Вторичные минералы — нестойкие природные образования, поэтому они легко подвергаются действию природных вод. Радиохимический анализ вторичных урановых минералов показывает, что в отдельных однотипных минералах одного и того же месторождения наблюдается различное соотношение между ураном и радием. В табл. 168 приведены данные анализов вторичных урановых минералов, полученные Стариком (1936б). В минералах одного и того же состава, собранных в одном и том же месте, наблюдается большое отличие в степени радиоактивного равновесия.

В этой же работе Хлопин указал на возможность использования для определения возраста вторичных урановых минералов отношения иония к урану, полагая, что ионий, являющийся изотопом тория, имеет меньшую подвижность, чем радий. Однако и при определении возраста минерала по отношению Io/U мы не можем быть уверены в отсутствии процессов миграции как урана, так и его продуктов распада, поэтому трудно оценить степень приближения полученных результатов к истинному значению.

Шмонин предложил использовать для определения возраста вторичных минералов отношение актиния к радью. Вычисления

Т а б л и ц а 168

**Возраст вторичных урановых  
минералов, вычисленный на  
основании найденных значений**

№ об- разца	Минерал	$\frac{Ra}{U}$	Вычисленный возраст, лет
1	} Торбернит. {	$9.65 \cdot 10^8$	$3.84 \cdot 10^4$
2		$3.15 \cdot 10^{-7}$	$2.86 \cdot 10^5$
3		$1.90 \cdot 10^{-8}$	$8.0 \cdot 10^3$
1	} Отенит. {	$4.80 \cdot 10^{-8}$	$1.85 \cdot 10^4$
2		$6.40 \cdot 10^{-8}$	$2.45 \cdot 10^4$
1	} Туямунит. {	$1.16 \cdot 10^{-7}$	$4.7 \cdot 10^4$
2		$2.40 \cdot 10^{-7}$	$1.34 \cdot 10^5$
1	} Туямунит. {	$1.60 \cdot 10^{-7}$	$7.0 \cdot 10^4$
2		$2.9 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^5$

времени образования минерала основано на различии в скоростях накопления актиния и радия. Недостатком метода является то, что отношение  $As/Ra$  меньше зависит от времени, чем отношение  $Ra/U$  или  $Io/U$ .

Прямые определения иония, радия, актиния и урана показывают, что соотношение радиоактивных изотопов во вторичных урановых минералах зависит не только от возраста минерала, но также в значительной степени от процессов их миграции в течение жизни минерала (Старик, 1936б; Чердынцев, 1956а), что сильно затрудняет применение в этом случае радиоактивных методов определения возраста.

### § 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ОКАМЕНЕЛЫХ КОСТЕЙ

В процессе минерализации костных остатков происходит разрушение органических соединений кости и привнос некоторых неорганических солей, в том числе радиоактивных изотопов. В результате адсорбции из капиллярных поверхностных вод в окаменелых костях накапливается уран, из которого с течением времени образуются сравнительно долгоживущие продукты распада — ионий и радий, по накоплению которых можно вычислить абсолютный возраст кости или более точно установить среднее время минерализации. Метод был предложен и разрабатывается Чердынцевым с сотрудниками (Чердынцев и Мешков, 1954; Чердынцев, 1956а).

В основе метода лежат следующие предпосылки.

1. В момент начала минерализации в костных остатках не было значительных количеств продуктов распада урана.
2. В процессе минерализации в костных остатках уран накапливался без продуктов распада.
3. Минерализация началась вскоре после смерти организма, и продолжительность ее сравнительно невелика.
4. Миграция радиоэлементов не имела места на протяжении времени существования образца.

Первое определение возраста костных остатков производилось по отношению  $As/Ra$ . Однако в дальнейшем в связи с тем, что, как выяснилось, изотопы радия часто теряются окаменелыми костями, были сделаны определения возраста по накоплению изотопов тория. Как и в случае определения возраста вторичных урановых минералов, вопросы миграции радиоэлементов имеют существенное значение, так как потери или привнос радиоэлементов в большой мере искажают величину истинного возраста. Очень важным является сопоставление возраста, полученного по накоплению продуктов распада урана, с возрастом, определенным радиоуглеродным методом. Такое сопоставление может показать, насколько верны предпосылки метода, и установить соотношение истинного возраста окаменелых костей со средним временем минерализации (Чердынцев, 1956б).

## § 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ООЛИТОВ

При исследовании берекейских оолитов возникли сомнения относительно возможности выноса их водой из глубины забоя скважины, где они были отложены в давние времена. Для установления времени образования оолитов Савченко (1936) применил радиоактивный метод, использующий различие в скорости распада радия и мезотория I.

Осадки Берекейских радионосных вод, содержащие Ва и Sr увлекают с собой изотопы радия, причем в той же пропорции, в какой они находятся в воде. Так как скорость распада  $MsThI$  значительно больше скорости распада Ra, отношение  $MsThI/Ra$  в осадке со временем должно быстро уменьшаться.

Если известно отношение этих элементов в воде и в осадке, то по изменению этого отношения, основываясь на известных константах распада Ra и  $MsThI$ , можно определить время образования осадка. Такой расчет можно произвести только в том случае, если отсутствуют материнские элементы. Было показано, что уран не обнаружен в водах в достаточных для измерения количествах (Комлев, 1933). Следовательно, он должен отсут-

ствовать и в осадках этих вод. Предполагалось, что торий отсутствует в водах и потому тоже не может быть в осадках этих вод.

Расчет времени упрощается тем, что период полураспада радия значительно больше периода полураспада мезотория I, поэтому можно пренебречь распадом радия в течение времени, требующегося для распада мезотория I. По отношению  $MsThI/Ra$  в воде было вычислено первоначальное количество мезотория I в осадке, так как для первоначальных отношений справедливо равенство:

$$\frac{MsThI \text{ в воде}}{Ra \text{ в воде}} = A = \frac{MsThI \text{ в свежем осадке}}{Ra \text{ в осадке}}.$$

Зная значение  $A$  и содержание радия в осадке, легко определить первоначальное количество мезотория I в осадке:  $MsThI$  в свежем осадке  $= A Ra$  в осадке.

Т а б л и ц а 169  
Содержание Ra и MsThI в водах

Источник	Ra, %	MsThI, %	A
Скв. Азн. № 1 . . .	$7.5 \cdot 10^{-11}$	$2.06 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^6$
Скв. б. К-ч-Т № 2	$5.6 \cdot 10^{-11}$	$2.30 \cdot 10^{-4}$	$4.11 \cdot 10^6$
Дузлакский источник . . . . .	$4.5 \cdot 10^{-11}$	$0.86 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^6$

Т а б л и ц а 170  
Найденный возраст оолитов

Источник	Ra, %	RdTh, %	A	Возраст, лет
Оолиты скв. Азн. № 1 . .	$4.10^{-10}$	$6.28 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^6$	5
Оолиты скв. бывш. К-ч-Т № 2 . . . . .	$4.0 \cdot 10^{-10}$	$6.08 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^6$	6
Оолиты скв. Нобель № 9	$8.46 \cdot 10^{-10}$	$2.70 \cdot 10^{-4}$	$4.11 \cdot 10^6$	28.1
Старый травертин . . . .	$2.18 \cdot 10^{-10}$	$0.90 \cdot 10^{-4}$	$4.11 \cdot 10^6$	25.6
Дузлакский источник . .	$7.32 \cdot 10^{-10}$	$0.30 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^6$	50

На основании содержания мезотория I, найденного в настоящее время, можно вычислить возраст этого осадка по обычному закону распада радиоактивного вещества.

$$MsThI_t = MsThI_0 \cdot e^{-\lambda t}.$$

Экспериментальное определение  $M\text{sThI}$  в осадке производилось косвенным путем по радиоторию. Данные по содержанию  $Ra$  и  $M\text{sThI}$  в водах (табл. 169) взяты из работ Комлева и Чердынцева.

Результаты определения  $Ra$  и  $M\text{sThI}$  в осадках приведены в табл. 170.

На основании этих данных Савченко сделал заключение, что образование оолитов на поверхности более вероятно, чем вынос их из глубины.

---

---

## Глава IX

### ВОЗРАСТ ЗЕМЛИ

#### § 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Первая попытка научной оценки возраста Земли была принята в середине XVIII в. Бюффеном. Он исходил из представления, что Земля первоначально была шаром в огненно-жидком состоянии, поэтому экспериментально изучил скорость остывания металлических шаров. Найденную скорость остывания металлических шаров он перенес на весь объем земного шара. Время остывания Земли оказалось равным 82 000 лет.

Впоследствии Кельвин, исходя из процесса остывания, определил возраст Земли равным 40 млн лет. Имелись и другие оценки возраста Земли, но все они были мало обоснованными.

В настоящее время при помощи радиоактивных методов получено более надежное определение возраста Земли, исчисляемого уже миллиардами лет.

Определение возраста Земли любым методом неразрывно связано с принятием той или иной гипотезы о ее происхождении. Поэтому хотя основы радиоактивных методов определения возраста Земли и пород одни и те же, но имеется при этом и коренное отличие.

При определении возраста пород и минералов достаточно хорошо известны начальные и конечные моменты их истории существования, а также состояние изучаемого вещества в течение этого времени. Действительно, при определении возраста пород и минералов мы производим летосчисление от момента их кристаллизации до момента взятия пробы. В течение всего этого отрезка времени породы и минералы находились в твердом состоянии и в хорошо сохранных образцах все продукты распада радиоактивных рядов сохранялись в состоянии радиоактивного равновесия. В случае же определения возраста Земли мы не знаем ни начального момента, ни состояния ве-

щества в то время. Поэтому можно определенно говорить лишь о нижнем пределе возраста Земли, который является возрастом наиболее древних участков земной коры. Этот предел возраста является наиболее существенным для развития геологических представлений, его можно назвать геологическим возрастом Земли. Следовательно, первым этапом в изучении возраста Земли должно явиться определение возраста древнейших пород и минералов.

Значение возраста наиболее древних участков земной коры в течение последнего времени сильно возросло. В начале 20-х годов, согласно данным Ненадкевича по изучению возраста пород Карелии, максимальной величиной являлась цифра 1800 млн лет. В дальнейшем были найдены значительно более древние участки суши, и в настоящее время известны породы и минералы, возраст которых превышает 3 млрд лет.

Вернадский считал, что в течение геологической истории все первичное вещество Земли (первозданные породы) подверглось метаморфизму. Вследствие метаморфизма возраст пород может проследиваться лишь до определенного предела, который он называл нижним уровнем метаморфизма. Исходя из данных начала 30-х годов, он считал, что максимальный возраст горных пород не превышает 2 млрд лет. В то время возраст Земли оценивался в 3—4 млрд лет. Промежуток времени от образования Земли до образования горных пород составлял 1—2 млрд лет.

Если принять представление о метаморфизме, то отрезок времени от образования Земли до формирования пород резко сократился. В настоящее время известны участки земной коры (Северная Карелия, Южная Африка), возраст которых составляет около 3.5 млрд лет (Полканов, Герлинг, 1960б; Faul, 1954).

Если возраст в 3.5 млрд лет является достаточно точно установленным нижним пределом возраста Земли, то верхний предел можно установить путем определения времени образования элементов земного вещества менее точно, так как при этом приходится основываться на некоторых гипотезах. Возраст элементов может быть определен по распространенности радиоактивного изотопа и стабильного продукта его распада в предположении, что последний полностью радиогенного происхождения. Из этого допущения вытекает, что определяемый возраст является верхним пределом возраста элементов. Недостаточная достоверность распространенности материнских элементов и их стабильных продуктов распада может сильно исказить истинные значения возраста. Неточность в определении содержания различных элементов в земной коре связана не только с ошибками методов анализа, но главным обра-

зом со сложностью отбора средних проб пород. При экстраполяции полученных данных на весь объем Земли с учетом ее дифференциации на оболочки можно безусловно впасть в грубые ошибки. Например, с точки зрения химии и геохимии свинец, уран и торий в процессе дифференциации Земли должны разделяться следующим образом: внешние части Земли обогащаются ураном и торием и обедняются свинцом, а внутренние части Земли, наоборот, обогащаются свинцом и обедняются ураном и торием. При рассмотрении же данных по содержанию свинца в метеоритах (Старик и др., 1959е, 1960к) оказывается, что каменные метеориты по сравнению с железными обогащены свинцом. Поэтому если аналогия между метеоритами и Землей правильна, то факт значительного обогащения каменных метеоритов свинцом по сравнению с железными с геохимической точки зрения непонятен.

Верхний предел возраста Земли можно установить по распространности  $K^{40}$ , по изотопному составу урана. Гаутерманс (Houtermans, 1957) на основании данных Зюсса и Юри (Suess, Urey, 1956) построил кривую распространности нечетно-нечетных ядер как функцию массового числа. Единственным изотопом, период полураспада которого сравним с временем существования Земли и который не лежит на этой кривой, является  $K^{40}$ . Он расположен ниже этой кривой, так как к настоящему времени значительная его часть успела распасться. На основании этого Гаутерманс вычислил время, когда  $K^{40}$  подчинился общим закономерностям распространности нечетно-нечетных ядер; оно составило 4.5—5.3 млрд лет. Аналогичные вычисления возраста по изотопному составу урана в настоящее время и в момент синтеза ядер в предположении, что в природных условиях заметного разделения изотопов ожидать нельзя, были произведены разными авторами, и значение возраста составило 4.5—6.6 млрд лет (Faul, 1954; Burbidge et al. 1957; Чердынцев, 1956а).

Основным затруднением при определении возраста Земли является проблема установления момента, начиная с которого следует исчислять ее возраст. Если же принять некоторый момент в истории Земли за начальный, то для вычисления ее возраста возможны два пути. Первый путь основан на изучении земного вещества, а второй — связан с исследованием метеоритов, определением их возраста и с отождествлением возраста метеоритов и Земли.

## § 2. ВОЗРАСТ ЗЕМЛИ ПО ЗЕМНОМУ ВЕЩЕСТВУ

Обычно принимается, что время, протекшее с момента, образования Земли до момента образования земной коры, ничтожно мало по сравнению с историей Земли. Хотя в настоящее время трудно установить справедливость этого представления, его можно принять и полагать возраст Земли и земной коры практически одинаковым.

Среди методов определения верхнего предела возраста Земли наиболее надежным в настоящее время является радиоактивный метод, основанный на вычислении возраста по отношению  $Pb^{207}/Pb^{208}$  в галенитах, предложенный независимо Стариком и Мейером в 1936 г. (Старик, 1937). В этом случае полученный возраст характеризует время, протекшее до момента отторжения этого свинца. Поэтому для установления возраста Земли необходимо сложить найденный возраст по отношению изотопов  $Pb^{207}/Pb^{208}$  и возраст самого свинцового минерала.

Первоначально при вычислении возраста принималось, что изотопы свинца с массами 207 и 206 полностью радиоактивного происхождения (Старик, 1937; Meuser, 1937a, 1937b), тогда значение вычисленного возраста при старой константе  $T_{AcU}$  оказалось равным 3.24 млрд лет. Если же принять уточненную впоследствии величину  $T_{AcU} = 7 \cdot 10^8$ , то вычисленный таким путем возраст составляет 5.3 млрд лет. При вычислении возраста Земли принималось значение отношения  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , полученное Астоном при масс-спектрометрическом анализе свинца, выделенного из галенитов, которое хорошо совпадает с полученными впоследствии значениями другими авторами для галенитов того же возраста. В дальнейшем возраст Земли по этому соотношению определялся многими авторами, но всемирно принималось, что только часть свинца имеет радиогенное происхождение.

Вопрос о происхождении различных изотопов свинца длительное время был дискуссионным. Относительно большая распространенность свинца в земной коре невольно приводила к мысли, что основная масса свинца радиоактивного происхождения, но такое представление встретило затруднения при объяснении происхождения изотопа  $Pb^{204}$  путем радиоактивного распада.

Попытки объяснить радиоактивное происхождение  $Pb^{204}$  были в свое время сделаны Содди. Аналогичной гипотезы ранее придерживался и автор этой книги (Старик, 1936б). В настоящее же время на основе современных представлений происхождение изотопа  $Pb^{204}$  трудно связать с радиоактивным

распадом, поэтому следует признать, что доля нерадиогенного свинца в обыкновенном свинце является значительной.

В основе такого представления лежит гипотеза о том, что имеется первоначальный свинец определенного изотопного состава. Экспериментальным подтверждением этой гипотезы является установление в природных образованиях таких соотношений изотопов свинца, которое трудно объяснить радиоактивным происхождением.

Впервые при определении изотопного состава свинцов из галенитов различного происхождения Нир обратил внимание на резкое отличие изотопного состава свинца одного из образцов галенитов (Ивигтут), которое можно было в значительной мере объяснить нерадиогенным происхождением этого свинца. Впоследствии такой изотопный состав свинца принимался большинством авторов в качестве образца первоначального свинца.

Между тем следует иметь в виду, что выбор изотопного состава этого свинца в качестве первоначального безусловно являлся произвольным, так как при дальнейших изотопных анализах свинцов различного происхождения могли встретиться еще менее радиогенные свинцы. С этой точки зрения представляло большой интерес изучить изотопный состав свинца, выделенного из железных метеоритов, так как содержание урана и тория в них очень мало, следовательно, добавка радиогенного свинца должна быть незначительной. Правда, до последнего времени не было точных данных о содержании урана, тория и свинца в железных метеоритах. Полученные в последнее время данные по содержанию свинца в железных метеоритах (табл. 171), показывают, что существовали не совсем правильные представления по данному вопросу. Ранее мы принимали содержание свинца в железных метеоритах порядка  $10^{-6}$  г/г. В настоящее время известны метеориты с очень малым содержанием свинца ( $2 \cdot 10^{-8}$  г/г), поэтому не исключено, что в некоторых случаях радиогенная часть свинца может составить значительную долю свинца, принимаемого нами в качестве первоначального.

На основании же пока имеющихся у нас данных о содержании свинца и урана в железных метеоритах можно считать, что радиогенная часть свинца в них очень мала. Поэтому представляют большой интерес данные об изотопном составе свинца пяти железных метеоритов, которые должны отвечать первоначальному свинцу (табл. 171).

Теоретически вычисленный Коллинзом изотопный состав первоначального свинца относительно хорошо совпал с экспериментально найденным, и это явилось подтверждением полу-

Таблица 171

Содержание и изотопный состав свинца в металлической и сульфидной фазах железных метеоритов (Старик, Собонович, Г. Ловцюс, Шац, А. Ловцюс, 1960и)

№ п. п.	Метеорит	Содержа- ние свинца, 10 <sup>-8</sup> г/г	Изотопный состав свинца		
			(Pb <sup>201</sup> = 1)		
			206	207	208
Г р у п п а I					
1	Каньон Дьявола, № 2264:				
	металлическая фаза . . . . .	0.14	9.43	10.58	29.80
	троилит . . . . .	18	9.41	10.27	29.16
2	Бургавли, № 2262:				
	металлическая фаза . . . . .	0.24	9.34	10.53	30.28
	троилит . . . . .	7.6	9.79	10.68	30.27
3	Толука, № 142 . . . . .	0.16	9.87	10.70	30.36
4	Биштюбе:				
	металлическая фаза . . . . .	0.18	9.80	10.74	30.08
	троилит . . . . .	7.5	17.72	15.47	38.40
5	Арус:				
	металлическая фаза . . . . .	0.17	10.14	10.97	30.18
	троилит . . . . .	2.3	10.01	10.85	30.78
Г р у п п а II					
6	Августиновка . . . . .	0.19	16.80	15.20	37.30
7	Тубил:				
	металлическая фаза . . . . .	0.20	17.49	15.56	37.62
	троилит . . . . .	20	17.40	15.35	37.35
8	Хенберн, № 171:				
	металлическая фаза . . . . .	0.20	18.12	15.72	38.55
	троилит . . . . .	4.9	18.41	15.78	39.00
9	Санта Катарина, № 2179 . . . . .	0.4	17.99	15.67	38.51
10	Санта Катарина, № 2180 . . . . .	0.05			
11	Сихотэ-Алинь, № 2052:				
	металлическая фаза . . . . .	0.03	17.89	15.84	38.19
	троилит I . . . . .	1.0	18.10	14.48	35.85
	троилит II . . . . .	1.0	17.60	15.76	37.83
12	Сихотэ-Алинь, № 1633 . . . . .	0.03	17.55	15.60	37.97
13	Чинге . . . . .	0.03	16.89	15.27	35.38
14	Чебанкол, № 1287 . . . . .	0.03	17.68	15.76	38.49
15	Греск:				
	металлическая фаза . . . . .	0.04	17.99	15.84	38.23
	троилит . . . . .	2.0	18.07	15.87	38.23
16	Богуславка, № 104 . . . . .	0.02	17.39	16.11	37.33

ченного значения (табл. 7).<sup>\*</sup> Произведенные определения изотопного состава свинцов, выделенных из ряда железных метеоритов (табл. 171), показали, что имеется по крайней мере два типа изотопных составов свинца, характерных для железных метеоритов (Старик и др., 1960 и). Первый тип изотопного состава находится в полном согласии с теоретическими представлениями, а второй — соответствует обыкновенному свинцу земного происхождения.

В результате исследования 16 железных метеоритов, различающихся по своей структуре (табл. 171), авторы пришли к следующим выводам.

1. Наличие двух групп метеоритов, различающихся по изотопному составу свинца, по-видимому, следует объяснить их различной историей. Возможно, каждая группа произошла из своего родительского тела. В связи с этим возникает серьезное возражение относительно полного переноса представлений, касающихся образования родительских тел метеоритов, на образование Земли.

2. Между структурой метеоритов, содержанием и изотопным составом свинца строгой зависимости не наблюдается.

3. Содержание свинца в троилитах на один-два порядка больше, чем в металлической фазе, причем оно не зависит от типа метеорита или содержания свинца в металлической фазе. Изотопный состав свинца троилитов, как правило, аналогичен изотопному составу свинца металлической фазы данных образцов метеоритов. Исключение составляет троилит из метеорита Биштюбе.

Найденные изотопные составы свинцов, выделенных из некоторых железных метеоритов, соответствующие составу обыкновенного земного свинца с возрастом от 100 до 1000 млн лет, вызвали у авторов сомнение: не объясняются ли полученные результаты возможными загрязнениями в ходе анализа? Были предприняты многочисленные контрольные опыты, которые показали, что загрязнения при анализе не могли сколь угодно значительно повлиять на изотопный состав выделенного из железных метеоритов свинца. На основании этих опытов установлено, что загрязнения не могли превышать 25%, в то время как изменение изотопного состава свинца типа Каньон Дьявола до изотопного состава обыкновенного свинца потребовало бы 1000% загрязнений обыкновенным свинцом.

Можно еще предположить, что метеориты при пахождении в почве после падения в течение длительного времени могли

<sup>\*</sup> Вычисленная Виноградовым и другими (1952) начальная распространенность изотопов свинца ( $Pb^{204}=1.0$ ;  $Pb^{206}=4.6 \pm 1.5$ ;  $Pb^{207}=4.8 \pm 1.0$ ;  $Pb^{208}=24$ ) значительно отличается от данных всех других авторов.

захватить в трещины и нарушения структуры часть земных пород. Однако из табл. 171 видно, что изотопный состав, отвечающий обыкновенному свинцу, не зависит от найденного содержания свинца в метеоритах, а с другой стороны, изотопный состав, отвечающий первоначальному свинцу, наблюдается в метеоритах с относительно большим содержанием свинца ( $\sim 10^{-7}$  г/г).

Разумеется, при дальнейших анализах могут быть обнаружены свинцы иного изотопного состава, чем уже найденные, поэтому нельзя с полной определенностью говорить о том, что изотопный состав свинца, выделенного из метеоритов I группы (табл. 171), действительно является первоначальным свинцом. В настоящее время, однако, можно принять, что наиболее вероятным изотопным составом первоначального свинца является изотопный состав свинца, выделенного из железных метеоритов I группы. Таким образом, при вычислении возраста Земли поправка на первоначальный свинец может быть сделана, но требуется найти земное вещество, пригодное для этих целей. Идеальным веществом такого рода могла бы явиться средняя проба Земли, которую, однако, мы не можем себе даже представить, так как все земное вещество резко дифференцировано. При вычислении же возраста по радиоактивным минералам, как указывалось ранее, мы можем определить лишь возраст самого минерала, который служит нижним пределом для возраста Земли.

Поэтому для этих целей могут подойти либо породы в целом, либо отторгнутые от них свинцовые минералы. В обоих случаях не может быть уверенности в том, что содержание в них первоначального свинца соответствует основной магме, так как в течение истории Земли многократно происходила дифференциация земного вещества. Вместе с тем большинство исследователей принимает гипотезу о равномерном распределении первоначального свинца.

Наиболее изученным является определение возраста Земли по изотопному составу свинца, выделенному из галенитов. В этом случае принимается, что свинец из галенитов состоит из первоначального и радиогенного свинцов, который образовывался из материнских веществ до момента отторжения свинца в виде самостоятельного минерала. Вычисление возраста Земли по галенитам производится в предположении, что концентрация урана была во всех случаях постоянна. Последнее предположение в значительной мере зависит от представления об условиях образования рудного свинца. При этом необходимо учитывать существование аномальных свинцов, которые составляют 30% всех известных свинцов. Существование аномаль-

ных свинцов показывает, что вопрос о происхождении рудных свинцов является сложным, так как в образовании свинцовых руд участвуют разнообразные процессы, учесть которые в настоящее время мы не в состоянии. Поэтому при определении возраста Земли по галенитам все указанные выше гипотетические представления оказывают влияние на достоверность полученных результатов, которые подкрепляются совпадением большого количества данных, полученных разными авторами на различных образцах.

При рассмотрении приложимости свинцового метода непосредственно к породам необходимо учесть, что в этом случае нельзя говорить о постоянстве содержания урана в различных породах, так как это противоречит всем накопленным данным. В случае пород непостоянство содержания в них урана и тория может быть учтено путем прямого определения, которое, правда, из-за малого их содержания не всегда является достаточно точным.

Определения возраста Земли по породам являются лишь первыми попытками в этом направлении, так как количество данных по изотопному составу свинца по породам пока очень ограничено.

После появления первых данных Нира (Nier, 1939) по изотопному составу свинца галенитов многие авторы произвели определение возраста Земли по отношению изотопов  $Pb^{207}/Pb^{206}$ . Начиная с этого времени вычисления возраста производились лишь по «радиогенной добавке». В качестве первоначального свинца принимался либо изотопный состав свинца, выделенного из галенита Ивигтута (Герлинг, 1942), либо изотопный состав свинца железного метеорита Каньон Дьявола (Houtermans, 1953).

Большинство авторов при вычислении возраста пользовались различными математическими приемами, при которых не требуется знания изотопного состава первоначального свинца (например, методом изохрон). В настоящее время этот метод вычисления является широко распространенным, но при этом надо помнить, что удобство его применения не исключает необходимости соблюдения условий его пригодности. В качестве основного условия применимости метода изохрон следует считать, что изотопные составы первоначального свинца должны быть одинаковыми во всех образцах галенитов.

Вычисление возраста Земли можно вести и другим математическим способом, например путем экстраполяции изотопного состава свинца в земной коре до начального или нулевого содержания свинца в зависимости от его возраста. Такой способ требует, чтобы в начальное время  $t_0$  изотопы U, Th и Pb

(по отношению  $Pb^{204}$ ) были равномерно распределены по всему земному веществу.

На соотношение изотопов свинца не могли влиять химические и физические процессы, имевшие место на Земле; оно могло изменяться только за счет постоянного накопления радиогенного свинца. Процессы дифференциации Земли могли вызвать колебания в отношениях  $U/Pb^{204}$  и  $Th/Pb^{204}$  в различных районах Земли, что могло привести к отклонениям в изотопном составе свинца разновозрастных свинцовых руд. Это обстоятельство в значительной степени затрудняет интерпретацию данных по изменению изотопного состава свинца во времени в земной коре. Условия применимости способа экстраполяции изотопного состава рудных свинцов подробно разобраны в главе «Свинцовый метод».

В табл. 172 приводятся оценки верхних пределов возраста Земли, вычисленные по данным изотопного состава рудных свинцов. Все полученные значения лежат в пределах 2.9—5.3 млрд лет. Каждый из авторов давал своим результатам различное толкование, но на этом мы останавливаться не будем. Все эти данные можно рассматривать как оценки возраста Земли. В качестве примера приведем работы Холмса, в которых вначале он считал, что полученное им значение характеризует возраст Земли (Holmes, 1946a).

Таблица 172

## Возраст Земли по данным изотопного состава рудного свинца

Автор	Год определения	Возраст, млрд лет	Примечание
Старик . . . . .	1936	5.2	Возраст Земли (пересчитанный по новой $\lambda_{AcU}$ ).
Герлинг . . . . .	1942	3.23	Возраст Земли.
Косци . . . . .	1943	5.33	Возраст земного вещества.
Холмс . . . . .	1946	3.35	Возраст земной коры.
Гаутерманс . . . . .	1947	2.9	Возраст урана.
Джеффрис . . . . .	1948	4.0	} Возраст земной коры.
Буллард, Станлей . . . . .	1949	3.29	
Алфер и Герман . . . . .	1951	5.3	} Возраст Земли.
Виноградов и другие . . . . .	1953	5.2	
Гаутерманс . . . . .	1953	4.5	} Возраст земной коры.
Коллинз и другие . . . . .	1953	3.5	
Гейс . . . . .	1954	5.0	} Возраст Земли.
Фаркуар . . . . .	1956	3.9	
Нир, Гейс, Фаркуар . . . . .	1956	4.1	
Гаутерманс . . . . .	1957	4.5	

В дальнейшем он пришел к выводу, что им определен наиболее вероятный возраст породы, содержащей тот рассеянный свинец, из которого в течение различных эпох металлогенеза образовались свинцовые руды, т. е. возраст земной коры. Но поскольку земная кора образовалась одновременно с Землей, Холмс рассматривал полученные результаты как возраст Земли (Holmes, 1947a, 1947b, 1949). Аналогично Гаутерманс вначале считал, что полученное им значение 2.9 млрд лет отвечает возрасту Земли, но впоследствии он пришел к выводу, что эта цифра характеризует возраст урана. Наряду с этим Гаутерманс отмечает, что его значение возраста соответствует времени отделения урана от первоначального свинца, т. е. времени дифференциации Земли (Houtermans, 1947).

При рассмотрении данных табл. 172 следует отметить, что существующий разброс цифр не столь велик для величины возраста Земли и может быть объяснен:

1) недостаточной доказанностью исходных положений, что подтверждается существованием свинцов с аномальным изотопным составом;

2) трудностями определения возраста исследуемых образцов свинца;

3) недостаточным количеством данных, рассмотренных каждым автором;

4) изменением значения константы распада актиноурана.

Попытки некоторых авторов уточнить путем математических вычислений значения возраста Земли не привели к положительным результатам, так как различные математические способы вычисления возраста отличаются между собой лишь удобством самого расчета. Характерным в этом отношении являются вычисления возраста Земли Холмсом по данным Нира (Holmes, 1949), произведенные им путем статистических обработок до 1500 оценок возраста. Холмс получил значение  $3.35 \cdot 10^9$  лет. В дальнейшем Баллард и Стенли (Bullard, Stanley, 1949) и Гаутерманс (Houtermans, 1947, 1953) вычисляли возраст другими способами по тем же изотопным анализам Нира 25 образцов свинца и получили при этом то же значение —  $3.3 \cdot 10^9$  м.

Интересно отметить, что оба вычисленных с большой точностью значения для возраста Земли и многие другие из приведенных в табл. 174 цифр безусловно являются заниженными, так как нижний предел возраста Земли, надежно установленный путем определения возраста геологических образований, во всяком случае составляет 3.5 млрд лет. По-видимому, можно принять в качестве максимального значения геологического возраста Земли 3.8 млрд лет, указываемые Фаулем (Faul, 1954), но, к сожалению, без достаточно детального описания образца



0.325 соответствует отношению изотопов свинца  $Pb^{207}/Pb^{206}$  в радиогенной компоненте и отвечает возрасту в 3.4 млрд лет. Если к этому возрасту прибавить 350 млн лет (возраст гранитов), то суммарный возраст составит 3.75 млрд лет.

Основными преимуществами использования для вычисления возраста Земли данных по породам по сравнению с данными по рудным свинцам заключаются в том, что возраст и происхождение пород, как правило, устанавливаются более точно, чем рудных свинцов.

Оценку возраста Земли можно произвести и иным путем — на основании содержания калия в земной коре и аргона в атмосфере. В этом случае определяется возраст атмосферы.

Такие вычисления возраста атмосферы произвел Чэкетт (Chackett, 1951). Он предположил, что аргон в атмосферу поступал в период от начала образования Земли ( $t_0$ ) до момента ( $t_1$ ), когда земная кора затвердела настолько, что дальнейшее поступление аргона в атмосферу стало неощутимым. Используя данные по содержанию калия в земной коре (Gulenberg, 1939) и по распространенности  $K^{40}$  (Nier, 1950a), принимая толщину слоя земной коры  $4 \cdot 10^6$  см при средней плотности в  $2.8$  г/см<sup>2</sup>, Чэкетт вычислил  $t_0$  для двух предельных значений возраста (2 и 1 млрд лет.). Предельные значения возраста атмосферы получились соответственно 3.5 и 3.1 млрд лет. Аналогичные вычисления были сделаны рядом других авторов, которые исходили из несколько других значений распространенности  $K^{40}$  и  $A^{40}$  и принимаемой толщины земной коры. Авторы получили значения возраста атмосферы, близкие к 4.5 млрд лет. Эти величины близки к значениям возраста Земли, полученным другими методами.

Этими данными пока исчерпывается возможность оценить возраст Земли при изучении вещества земного происхождения.

### § 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА МЕТЕОРИТОВ

Непременным условием для перенесения значений возраста, полученных для метеоритов, на возраст Земли является принадлежность метеоритов и Земли к одной системе. Между тем в настоящее время имеются данные, которые ставят под сомнение правильность этого условия для всех без исключения метеоритов, так как, возможно, существуют метеориты разного происхождения. Каждая группа метеоритов может происходить от своих родительских тел, причем время ее образования может не совпадать со временем образования другой группы.

Понятие «возраст метеоритов» связано с принятой теорией их происхождения, а полученные значения возраста разными

методами должны отвечать различным моментам в истории метеоритов.

В истории образования метеоритов можно представить следующие этапы: 1) возникновение ядер элементов; 2) образование планетарных тел; 3) дифференциация вещества; 4) охлаждение тела; 5) распад родительских тел и образование метеоритов. Всем этим этапам должны соответствовать свои возрасты.

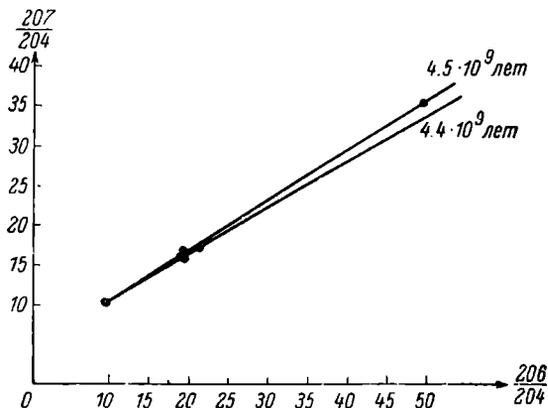
1. Вре́мя возникнове́ния ядер элементов мы оценили выше по изменению распространенности изотопов. Можно также определить промежуток времени, протекающий между возникновением ядер элементов и тем временем, когда метеориты или их родительские тела достаточно остыли, и с того момента в них начали удерживаться благородные газы. Для этой цели был применен метод, основанный на распаде  $J^{121}$  ( $1.7 \cdot 10^7$  лет) до стабильного  $He^{121}$  (Urey, 1955). Так как до момента застывания планетарных тел весь или почти весь  $He^{129}$  был потерян, а какая-то часть  $J^{129}$  как менее летучая удерживалась, то содержание в метеоритах в настоящее время  $He^{129}$  может в некоторой степени отражать время, прошедшее от образования ядер до полного распада  $J^{129}$ . Так, Вассербург и Хейден (Wasserburg, Hayden, 1955b) и Рейнольдс и Липсон (Reynolds, Lipson, 1957) нашли, что в метеоритах Нуово Ларедо и Бердслей радиогенный  $He^{129}$  не удерживался соответственно в течение  $4.1 \cdot 10^8$  и  $4.7 \cdot 10^8$  лет после образования элементов ядер. Полученные данные являются очень приближенными. Авторы сами указывают на возможность экспериментальных ошибок и на недостаточную обоснованность теоретических предположений.

2. Вре́мя образования планетарных тел, по-видимому, укладывается в 400—500 млн лет, протекающих от момента образования ядер до времени дифференциации вещества родительских тел.

3. Вре́мя дифференциации вещества можно оценить с помощью свинцового метода по отношению  $Pb^{207}/Pb^{206}$  и стронциевого метода.

Впервые Паттерсон (Patterson, 1955) применил свинцовый метод к 5 образцам метеоритов (ахондрит, 2 хондрита и 2 железных метеорита). Предположив, что все эти метеориты относятся к одной группе, а следовательно, образовались одновременно из одного и того же первичного вещества или из одного и того же родительского тела, он построил изохрону в координатах  $Pb^{207}/Pb^{204}$  относительно  $Pb^{206}/Pb^{204}$ . Тем самым было учтено отношение изотопов  $Pb^{207}/Pb^{206}$  в первоначальном свинце, а наклон изохрон соответствовал возрасту.

В дальнейшем Старик и другие (1958г) получили данные по содержанию урана, свинца и его изотопному составу в трех хондритах и в одном ахондрите. Все эти данные приводятся в табл. 173. При построении графика  $Pb^{207}/Pb^{204}$  относительно  $Pb^{206}/Pb^{204}$  (фиг. 131) все метеоритные свинцы (за исключением Нортон Каунти) укладываются на одну прямую линию (изохрону), наклон которой соответствует возрасту в  $4.45 \pm 0.05$  млрд лет. Положение свинца ахондрита Нортон Каунти на графике несколько обособленное, этот метеорит недостаточно хорошо



Фиг. 131. Изохрона метеоритного свинца.

укладывается на прямую линию. Однако его изотопный состав все же ближе к хондритам, чем к полученному Паттерсоном аномальному изотопному составу свинца для ахондрита Нуово Ларедо.

Маршалл (Marshall, 1959) показал, что два исследованных им хондрита (Холбрук и Ричардтон, табл. 174) также укладываются на эту прямую линию. Уравнение изохроны, вычисленное с помощью метода наименьших квадратов для всех исследованных каменных метеоритов (7 хондритов и 2 ахондрита), имеет вид

$$y = 4.72 + 0.604 x,$$

где коэффициент 0.604 представляет собой отношение радиогенных изотопов свинца 207/206 и соответствует возрасту метеоритного вещества в 4.5 млрд лет.

В табл. 173 помещены значения возраста каменных метеоритов, вычисленные по отношениям  $Pb^{206}/U^{238}$ ,  $Pb^{207}/U^{235}$  и  $Pb^{207}/Pb^{206}$ . Поправка на изотопный состав первоначального

Т а б л и ц а 173  
**Возраст каменных метеоритов**  
**(Старик, Шац, Собонович, 1958к)**

Метеорит	Изотопный состав ( $Pb^{204} = 1$ )			Возраст, млрд лет		
	206	207	208	$Pb^{206}/U^{238}$	$Pb^{207}/U^{235}$	$Pb^{207}/Pb^{206}$
Нуово Ларедо . . . . .	50.28	34.86	67.97	6.3	5.1	4.4
Форест Сити . . . . .	19.27	15.95	39.05	10	6.2	4.3
Модок . . . . .	19.48	15.76	38.21	20	7.0	4.3
Саратов . . . . .	19.53	16.70	40.25	3.2	4.1	4.5
Кунашак . . . . .	19.64	16.24	40.04	3.8	4.3	4.4
Еленовка . . . . .	21.54	16.94	36.86	3.3	4.2	4.5
Нортон Каунти . . . . .	22.75	15.87	37.70	4.5	4.2	3.9

свинца вносилась на основании данных по изотопному составу свинца железного метеорита Каньон Дьявола.

Значения возраста метеоритов Нуово Ларедо, Форест Сити и Модок вычислены по данным Паттерсона (Patterson, 1956), Хамагуши и других (Hamagushi et al., 1957). Возраст хондритов Форест Сити и Модок, вычисленный по отношениям  $Pb^{206}/U^{238}$  и  $Pb^{207}/U^{235}$ , аномально велик. Ахондрит Нуово Ларедо также показывает более высокий возраст, чем это можно было бы ожидать. Подобное расхождение можно объяснить либо ошибкой аналитического определения урана, либо тем, что анализ на уран и свинец производился в различных образцах метеоритов, в которых содержание этих элементов различалось. Определение содержания урана, свинца и масс-изотопный анализ свинца в хондритах Саратов, Еленовка, Кунашак и ахондрите Нортон Каунти проводилось на одних и тех же образцах (Старик и др., 1958к), поэтому некоторое занижение вычисленного возраста по  $Pb^{207}/U^{235}$  и особенно по  $Pb^{206}/U^{238}$  может быть связано либо с погрешностью определения урана или свинца, либо с потерей свинца или привносом урана за время существования метеоритов.

Результаты, полученные для хондрита Форест Сити свинцовым методом, находятся в хорошем согласии с данными стронциевого метода — в 4.54 млрд лет (табл. 174).

Таким образом, можно принять и время дифференциации родительского тела метеоритов равным 4.5 млрд лет.

4. В р е м я о х л а ж д е н и я п л а н е т а р н о г о т е л а оценивается гелиевым и аргоновым методами. Возрасты, определенные этими методами, имеют тенденцию быть несколько

Т а б л и ц а 174  
Возраст вещества каменных метеоритов

Метеорит	Метод определения	Возраст, млрд лет	Автор
Нуово Ларедо, ахондрит.	Свинцовый . . .	4.4—4.5	Patterson, 1956. Reed, Turkevich, 1957.
	Аргоновый . . .	3.1—3.6	
	Гелиевый . . .	0.45	
Форест, Сити, хондрит.	Свинцовый . . .	4.3—4.5	Patterson, 1956. Schumacher, 1956a, 1956b. Wasserburg, Hayden, 1955a.
	Стронциевый . . .	4.7	
	Аргоновый . . .	4.15—4.67	
Модок, хондрит.	Свинцовый . . .	4.3—4.5	Patterson, 1956.
Саратов, хондрит.	Свинцовый . . .	3.2—4.5	Старик и др., 1958к. Герлинг, Рик, 1954. Герлинг, Левский, 1956.
	Аргоновый . . .	3.8	
	Гелиевый . . .	3.8	
Кунашак, хондрит.	Свинцовый . . .	3.8—4.4	Старик и др., 1958к. Герлинг, Рик, 1954. Герлинг, Левский, 1956.
	Аргоновый . . .	0.7—2.0	
	Гелиевый . . .	0.55	
Еленовка, хондрит.	Свинцовый . . .	3.3—4.5	Старик и др., 1958к. Герлинг, Рик, 1954. Герлинг, Левский, 1956.
	Аргоновый . . .	4.0	
	Гелиевый . . .	4.0	
Нортон Каунти, ахондрит.	Свинцовый . . .	3.9—4.5	Старик и др., 1958к.
	Аргоновый . . .	4.4	
Холбрук, хондрит.	Свинцовый . . .	4.65	Marshall, 1958. Wasserburg, Hayden, Jensen, 1956. Geiss, Hess, 1958.
	Аргоновый . . .	4.2—4.4	
	Гелиевый . . .	0.9—4.4	
Ричардтон, хондрит.	Свинцовый . . .	4.7	Marshall, 1958.
Бердслей, хондрит.	Аргоновый . . .	4.15	Geiss, Hess, 1958.
	Аргоновый . . .	4.3—4.8	Wasserburg, Hayden, 1955a.
Пасамонте, ахондрит.	Стронциевый . . .	4.54	Schumacher, 1956.
	Аргоновый . . .	3.8	Geiss, Hess, 1953.
Бюрбеле, хондрит.	Аргоновый . . .	3.6—4.32	Герлинг, Рик, 1954. Герлинг, Левский, 1956.
	Гелиевый . . .	4.0—4.2	
Бефелерт, хондрит.	Гелиевый . . .	1.2	Reasbeck, Mayne, 1955.
Акаба, хондрит.	Аргоновый . . .	3.8	Thomson, Mayne, 1955.
	Гелиевый . . .	1.2	Reasbeck, Mayne, 1955.
Оханек, хондрит.	Аргоновый . . .	4.5	Герлинг, Рик, 1954.
	Гелиевый . . .	4.0	Герлинг, Левский, 1956.

Т а б л и ц а 174 (продолжение)

Метеорит	Метод определения	Возраст, млрд лет	Автор
Жовтневый хутор, хондрит.	Аргоновый . . .	4.0	Герлинг, Рик, 1954. Герлинг, Левский, 1956.
	Гелиевый . . . .	3.0	
Альфинелла, хондрит.	Гелиевый . . . .	0.84	Reed, Turkevich, 1957.
Первомайский поселок, хондрит.	Аргоновый . . .	0.6—1.8	Герлинг, Рик, 1954. Герлинг, Левский, 1956.
	Гелиевый . . . .	0.6—0.9	
Старое Песьяное, ахондрит.	Аргоновый . . .	4.2	Герлинг, Левский, 1956. Чердынцев, 1954.
	Гелиевый . . . .	8.0	
Бренхам Тауншин, хондрит.	Аргоновый . . .	3.5	Thomson, Mayne, 1955.
Монце, хондрит.	Аргоновый . . .	1.9	
Абия, ахондрит.	Гелиевый . . . .	3.8	Begemann, Eberhardt, Hess, 1959.
Падварникяй, хондрит.	Аргоновый . . .	1.0	Герлинг, Рик, 1954.
Севрюково, хондрит.	Аргоновый . . .	2.3	
Мигеи.	Аргоновый . . .	4.3	
Каинсаз.	Аргоновый . . .	3.9	
	Аргоновый . . .	3.9	

ниже, чем возрасты, полученные свинцовым и стронциевым методами. Это, по-видимому, связано с потерями гелия и аргона за счет диффузии, так как охлаждение метеоритов после их образования, вероятно, произошло быстро. Разброс цифр возраста по аргоновому методу может быть обусловлен различием в размерах родительского тела и расположением в нем будущих образцов метеоритов. Расхождение между гелиевым и аргоновым возрастaми может обуславливаться различием в коэффициентах диффузии обоих газов.

В табл. 174 приведены данные, полученные с помощью гелиевого и аргонового методов, для ряда каменных метеоритов. Максимальное значение возраста примерно 4.5 млрд лет. Получение значений, показывающих более молодой возраст, может быть связано с рядом обстоятельств, среди которых существенную роль могут играть как погрешности эксперимента, так и трудности, связанные с установлением процессов, которым могли подвергаться метеориты. Так, например, Папет (Papeth, 1953) объяснял занижение значений возраста метеоритов, полученных гелиевым методом, потерями гелия, которые могли происхо-

дить от нагревания метеоритов, когда траектория их полета пролегла вблизи Солнца.

Возраст по гелиевому методу, приведенный в табл. 174, вычислялся на основании данных по содержанию урана, полученных Хамагуши и другими (Hamagushi et al., 1957), а именно  $\sim 10^{-8}$  г/г. Исследования Старика, Шац и Собоновича (1958а) показали, что содержание урана в исследованных ими каменных метеоритах порядка  $1.10^{-7}$  г/г. Причина этих разногласий пока не выяснена. Если же последняя оценка содержания урана верна, то возраст, определенный гелиевым методом, окажется на порядок ниже.

Как видно из табл. 174, возраст, определенный аргоновым методом для различных каменных метеоритов, варьирует в широких пределах — от 0.7 до 4.5 млрд лет, что, по-видимому, объясняется потерями аргона. Все же следует отметить, что значения возрастов, определенные аргоновым методом, значительно более устойчивы, чем значения, полученные гелиевым методом, и близки к верхнему пределу возраста метеоритов (4.2—4.5 млрд лет). Одной из причин, искажающей определение возраста метеоритов гелиевым или аргоновым методами, является образование других изотопов этих газов под действием космической радиации. Влияние этого процесса на искажение возраста в настоящее время тщательно исследуется.

5. Вре́мя распада родительского тела (космический возраст метеоритов). Еще в 1947—1948 гг. Байером и Хантлеем (Baier, 1947, 1948; Huntley, 1948) было экспериментально показано существование  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$ , полученных в результате воздействия космических лучей на метеорные тела. Это открытие позволило внести поправку на «космический» гелий при вычислении возраста метеоритов гелиевым методом и уточнить полученные ранее данные. С другой стороны, обнаруженные в метеоритах продукты «испарения» и «откалывания» атомных ядер под действием космических частиц высоких энергий дают возможность определить так называемый космический возраст метеоритов. Под космическим возрастом подразумевается время, в течение которого метеорное тело подвергалось воздействию космических лучей в межпланетном пространстве. Космический возраст метеоритов исчисляется с момента раскола материнского тела, т. е. с момента самостоятельного существования метеорита, лишённого экранирующего действия окружающей его ранее массы, вплоть до падения его на Землю.

Среди продуктов космического облучения можно назвать следующие изотопы:

а) стабильные:  $\text{He}^3$ ,  $\text{He}^4$ ,  $\text{Ne}^{20}$ ,  $\text{Ne}^{21}$ ,  $\text{Ne}^{22}$ ,  $\text{A}^{36}$ ,  $\text{A}^{38}$ ,  $\text{A}^{40}$ ,  $\text{K}^{41}$ ,  $\text{Sc}^{45}$ ;

б) радиоактивные:  $\text{H}^3$ ,  $\text{A}^{37}$ ,  $\text{A}^{31}$ ,  $\text{Cl}^{37}$ ,  $\text{Be}^{10}$ ,  $\text{C}^{14}$ ,  $\text{Al}^{20}$ ,  $\text{P}^{33}$ ,  $\text{S}^{35}$ ,  $\text{K}^{40}$ ,  $\text{Sc}^{46}$  и др.

Отправными пунктами для вычисления космического возраста являются постоянство потока космических лучей во времени и пространстве, а также постоянство формы и размеров метеорного тела.

В настоящее время определение космического возраста метеоритов производится как по числу образовавшихся ядер какого-либо единичного элемента ( $\text{He}^3$ ), так и по парам различных изотопов  $\text{He}^3-\text{H}^3$ ,  $\text{K}^{40}-\text{K}^{41}$ ,  $\text{A}^{31}-\text{K}^{39}$ ,  $\text{A}^{31}-\text{Sc}^{46}$ ,  $\text{A}^{39}-\text{A}^{38}$ . Следует отметить, что в первом случае полученные данные (Martin, 1953; Fireman, 1955; Ebert, Wänke, 1957; Currie, Libby, Wolfgang, 1956) несколько неопределенны, так как интенсивность космических лучей в мировом пространстве до последнего времени была неизвестна, и лишь с запуском спутников мы обогатимся необходимыми сведениями. В связи с этим возникали затруднения с учетом влияния вторичного излучения.

Определение же возраста метеоритов по парам различных изотопов не требует обязательного знания спектра энергий возникающих вторичных частиц, поскольку это касается продуктов реакций, сечение образования которых в данной области энергии примерно постоянно. В этом случае размеры метеоритного тела не имеют значения.

Как следует из табл. 175, в которой приведены результаты последних исследований определения космического возраста метеоритов по парам изотопов, возраст железных метеоритов колеблется от  $1700 \cdot 10^6$  до  $430 \cdot 10^6$  лет. Необходимо отметить, что работами Шеффера и Цирингера (Schaeffer, Zähringer, 1959) по скорости образования  $\text{He}^3-\text{H}^3$  на мишенях, приготовленных из метеоритного железа, под действием протонов было показано, что возраст железных метеоритов, определяемый по  $\text{He}^3-\text{H}^3$ , может быть завышен примерно в 3 раза.

Космический возраст каменных метеоритов на порядок меньше, чем железных, однако это явление до сих пор не получило строгого объяснения.

Низкий возраст для хондрита Абия авторы (Bege mann, Eberhardt, Hess, 1959) объясняют тем, что, возможно, 13 млн лет назад этот метеорит был частью большого метеора и испытывал экранирующее действие окружающей среды, после чего метеор распался без заметного нагревания.

Вторым возможным объяснением является постепенная потеря массы, либо повторные процессы откалывания неболь-

ших кусков. В этом случае интенсивность космического облучения на образующееся в результате откалывания тело будет увеличиваться.

Т а б л и ц а 175  
Космический возраст метеоритов

Образец	Класс метеорита	Метод определения	Возраст, млн лет	Автор
Абия.	Каменный хондрит.	He <sup>3</sup> —H <sup>3</sup>	13	Begemann, Eberhardt, Hess, 1959.
Нортон Каунти.	Каменный хондрит.	He <sup>3</sup> —H <sup>3</sup>	240 230	} Begemann, Geiss, Hess, 1957.
Сихотэ-Алинь.	Железный.	He <sup>3</sup> —H <sup>3</sup>	900 ± 200	
		K <sup>39</sup> —A <sup>39</sup> A <sup>38</sup> —A <sup>39</sup>	430 ± 50 500	} Fireman, 1955. Marshall, 1959.
Карбо.	Железный.	K <sup>41</sup> —K <sup>40</sup>	690	
Трейза.		A <sup>39</sup> —A <sup>38</sup>	600	
Норфок.		He <sup>3</sup> —H <sup>3</sup>	900	} Fireman, Schwarzer, 1957.
Кара де Минас.		He <sup>3</sup> —H <sup>3</sup>	1700	

Помимо определения космического возраста, содержание радиоактивных изотопов, образовавшихся под действием космических лучей, позволяет оценить их интенсивность и постоянство, а также время падения метеорита.

Как уже указывалось, проблема возраста Земли связана с представлениями о ее происхождении и развитии; для распространения значений возраста, полученных для метеоритов, на Землю необходимо быть уверенным в следующем.

1. Родительские тела метеоритов и Земля образовались в одно и то же время и существовали как изолированные системы.

2. Изотопный состав свинца, урана, тория в метеоритном веществе и веществе Земли первоначально был одинаков. Это условие в первом приближении, по-видимому, справедливо для всех тел солнечной системы, если образование тяжелых элементов протекало в относительно короткие сроки.

Таким образом, если бы удалось доказать, что вещество метеоритов и Земли имеет единое происхождение, то можно было бы перенести экспериментально полученный возраст метеоритов на возраст Земли. В этом случае изотопные составы усредненного земного свинца и свинца из метеоритов должны

были бы удовлетворять следующим уравнениям, выведенным Паттерсоном (Patterson, 1956):

$$\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204} = 9.5 \pm 1.014 \quad \text{U}^{238}/\text{Pb}^{204},$$

$$\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204} = 10.4 \pm 0.601 \quad \text{U}^{238}/\text{Pb}^{204}.$$

Действительно этим выражениям удовлетворяет как метеоритный свинец, так и земной свинец, выделенный из современных океанических осадков, и усредненный свинец из третичных и четвертичных галенитов (табл. 9).

Это обстоятельство является доводом в пользу высказанного предположения.

В этом выражении использованы отношения изотопов  $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}=9.5$  и  $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}=10.4$ , полученные для железного метеорита Каньон Дьявола в качестве меры первоначального свинца Земли и метеоритов. Однако, как уже указывалось, имеются данные по железным метеоритам (табл. 171), в которых изотопный состав свинца сильно отличается от первоначального. Значения по изотопному составу свинца этих метеоритов не согласуются с приведенными уравнениями, следовательно, их возраст и происхождение отличны от метеорита Каньон Дьявола и, возможно, от ряда каменных метеоритов. Не исключено, что они относятся к другой группе метеоритов.

Таблица 176  
Возраст Земли по данным радиоактивных методов

Методы оценки возраста Земли	Возраст. млрд лет
С в и н ц о в ы й	
Наиболее древние радиоактивные минералы . . .	3.5
По соотношению изотопов рудных свинцов . . .	3.0—5.0
По соотношению изотопов свинца из пород . . .	3.6—3.9
Отношение кларков изотопов урана и свинца . .	2.8—4.0
По возрасту метеоритов . . . . .	4.0—4.5
С т р о н ц и е в ы й	
Наиболее древние минералы . . . . .	3.8
По возрасту метеоритов . . . . .	4.5
А р г о н о в ы й	
Наиболее древние минералы . . . . .	3.5
По возрасту атмосферы по кларкам изотопов K <sup>40</sup> и A <sup>40</sup> . . . . .	3.1—4.5
По возрасту метеоритов . . . . .	4.0—4.5

Для большинства исследованных метеоритов по данным свинцового, стронциевого и аргонового методов получены близкие значения возраста — от 4.0 до 4.5 млрд лет. С другой стороны, примерно такие же значения получены для возраста Земли по земным образованиям. Эти результаты подтверждают представление о единстве солнечной системы.

В табл. 176 приведены сводные данные по определению возраста Земли различными методами на различных природных образованиях. Данные по гелиевому методу не включены в эту таблицу вследствие малой их надежности. Результаты определений по остальным методам показывают, что возраст Земли составляет от 3.0 до 5 млрд лет, а наиболее вероятный — 4.5 млрд лет. Если принять, что наиболее древние породы имеют возраст 3.5—3.8 млрд лет, то возраст Земли достаточно точно определен в пределах 4—5 млрд лет.

## Глава X

### ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ ШКАЛЫ

В 1911 г. А. Холмс начал свои многолетние исследования по конструированию абсолютной геохронологической шкалы и определению продолжительности времени существования Земли, а в 1947 г. благодаря значительному прогрессу в развитии радиологических методов исследования ему удалось составить уточненную геохронологическую шкалу, основанную на сравнительно надежном определении свинцовым методом абсолютного возраста 5 опорных точек (Holmes, 1947c). Поскольку стратиграфическое положение 3 из них могло быть истолковано различно, оказалось необходимым составление двух вариантов шкалы (табл. 177).

Таблица 177

Опорные точки геохронологической шкалы А. Холмса

Объект определения возраста	Возраст, млн лет	Стратиграфическое положение	
		вариант А	вариант В
Урановая смолтка	58	Конец палеогена.	Конец мела.
Урановая смолтка	214	Ранняя пермь.	Поздний карбон.
Самарскит . . . .	255	Конец нижнего карбона.	Конец девона.
Циртолит . . . .	350	Конец ордовика.	Конец ордовика.
Кольм . . . . .	440	Верхний кембрий.	Верхний кембрий.

В связи с малым количеством опорных точек большую сложность представляла интерполяция, необходимая для определения длительности основных геологических периодов. С целью сравнительной оценки длительности различных периодов Холмсу пришлось использовать усредненные данные о мощностях соответствующих осадков, в результате чего им

были получены варианты шкалы А и В, из которых последний, по его мнению, являлся более достоверным (табл. 178).

Шкала Холмса неоднократно пересматривалась различными исследователями (Д. Марбл, А. Кнопф и др.), однако, как правило, уточнения не затрагивали шкалы по существу и заключались лишь в сравнительно небольших изменениях оценки продолжительности отдельных периодов.

Т а б л и ц а 178  
Геохронологическая шкала А. Холмса

Период	Вариант А, млн лет		Вариант В, млн лет	
	длительность периода	время с начала периода	длительность периода	время с начала периода
Плейстоцен . . . . .	1	1	1	1
Плиоцен . . . . .	14	15	11	12
Миоцен . . . . .	17	32	14	26
Олигоцен . . . . .	15	47	12	38
Эоцен . . . . .	21	68	20	58
Мел . . . . .	72	140	69	127
Юра . . . . .	27	167	25	152
Триас . . . . .	29	196	30	182
Пермь . . . . .	24	220	21	203
Карбон . . . . .	55	275	52	255
Девон . . . . .	43	318	58	313
Силур . . . . .	32	350	37	350
Ордовик . . . . .	80	430	80	430
Кембрий . . . . .	80	510	80	510

Интенсивное развитие аргонного метода определения возраста, начавшееся примерно с 1955 г., позволило приступить к пересмотру геохронологической шкалы на иной основе, поскольку появилась возможность выбора значительно большего числа геологически более надежно датированных опорных точек. Наиболее подходящим материалом для получения опорных цифр возраста оказались слюды, извлеченные из интрузивов, зажатых в узкие стратиграфические пределы, а также слюды стратифицированных эффузивных пород. При этом в течение последних лет появились многочисленные работы, показавшие необходимость значительного изменения шкалы А. Холмса. В частности, Комлевым и другими (1960а, 1960б) были получены цифры для герцинских и каледонских гранитоидов Казахстана, из которых следовал вывод о необходимости внесения значительных изменений в геохронологическую шкалу. Для биотита из Келасурского гранитного интрузива Абхазии, безусловно постбайосского и донижнемелового (скорее всего батского),

Рубинштейном (1959) было получено аргоновым методом значение возраста в  $167 \pm 9$  млн лет, свидетельствующее о том, что для начала юрского периода должна быть взята цифра значительно бóльшая, чем это следует из шкалы Холмса. Определенный аргоновым и рубидиево-стронциевым методом возраст биотита из постнижнедевонского кварцевого монацита Джекмена (США, Мэйн) оказался равным 360 млн лет, а возраст биотита из метаморфизованных пенсильванских отложений Массачузетса — около 255 млн лет (Hugley et al., 1959). Таким образом, нижний девон не может быть моложе 360 млн лет, а минимальный возраст для среднего карбона составляет 255 млн лет, что указывает на необходимость внесения существенных коррективов в палеозойскую часть шкалы Холмса, подтверждая мнение, высказанное Л. В. Комлевым.

Недавняя попытка создать новую шкалу, резко меняющую прежние представления о длительности палеозоя, а в связи с этим и мезозоя, принадлежит Мэйну, Ламберту и Йорку (Maune et al., 1959). Из данных этих авторов следует, что конец ордовика должен оцениваться цифрой порядка 520—530 млн лет, конец девона — около 400 млн лет, а конец карбона — около 300 млн лет. Однако при составлении этой шкалы был допущен ряд неточностей в интерпретации цифр возраста, полученных другими исследователями (Kulp et al., 1959), а определения возраста слюд из некоторых каледонских и герцинских гранитов Британии и Ирландии, произведенные авторами, оказались ошибочными, как было показано Калпом, Лонгом, Джиффином и др. (Kulp et al., 1960).

В 1959 г. Калпом была предложена новая шкала, доложенная им на VIII сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций при ОГГН АН СССР и опубликованная затем в сокращенном виде в Бюллетене Геологического общества Америки (Kulp, 1959).

Данные об основных опорных точках, легших в основу этой шкалы, приведены в табл. 179.

При анализе и использовании этих данных и основанной на них шкалы (как и приводимых далее материалов А. Холмса) необходимо иметь в виду, что большинство американских исследователей используют в настоящее время при расчете цифр возраста, получаемых аргоновым методом, константу  $\lambda_K = 0.584 \cdot 10^{-10}$  год<sup>-1</sup>, тогда как в Советском Союзе с 1959 г. принимают  $\lambda_K = 0.557 \cdot 10^{-10}$  год<sup>-1</sup>. В связи с этим значения цифр, полученные аргоновым методом и рассчитанные по величине  $\lambda_K$ , принятой в СССР в интервале возрастов от неогена до кембрия включительно, оказываются примерно на 5% больше.

Т а б л и ц а 179  
Опорные точки геохронологической шкалы Дж. Л. Калпа

Объекты, по которым определялся возраст	Метод определения	Геологический возраст	Абсолютный возраст, млн лет
Биотит из риолита.	Аргоновый.	Плио-плейстоценовый.	1,6±0,4
Урановая смолка.	Свинцовый.	Постмиоценовый.	9±2
Урановая смолка.	»	Палеоценовый.	61±5
Биотит из гранита.	Аргоновый.	Верхнемеловой.	80±4
Санидвин из эффузива.	»	Среднемеловой.	98±5
Биотит из гранита.	»	Верхнеюрский.	139±4
Биотит из эффузива.	»	Нижнепермский.	250±10
Биотит из гранита.	»	Верхнекарбонный.	275±10
Биотит из гранита.	Аргоновый, стронциевый.	Нижнекарбонный.	330±10
Биотит из гранита.	»	Постнижнедевонский.	360±10
Биотит из гранита.	»	Среднедевонский.	360±15
Биотит из гранита.	Аргоновый.	Постсилурыйский (нижнедевонский.)?	390±15
Кольм.	Свинцовый.	Верхнекембрийский.	≥ 500
Биотит из гранита.	Аргоновый.	Доверхнекембрийский.	520

Анализ этих опорных точек, дополненный впоследствии некоторыми другими данными, в частности данными советских исследователей, позволил Калпу предложить шкалу, приведенную в табл. 180.

Т а б л и ц а 180

Геохронологическая шкала  
Дж. Л. Калпа (1959 г.)

Период	Продолжительность периода, млн лет	Время с начала периода, млн лет
Третичный . . . . .	70	70
Меловой . . . . .	65	135
Юрский . . . . .	45	180
Триасовый . . . . .	40	220
Пермский . . . . .	55	275
Пенсильванский . . . . .	55	330
Миссисипский . . . . .	25	355
Девонский . . . . .	55	410
Силурыйский . . . . .	20	430
Ордовикский . . . . .	60	490

Автор считает, что за основание геохронологической шкалы, увязанной с палеонтологически датированными отложениями, должна быть взята граница между нижним и средним кембрием (540 млн лет), поскольку вопрос о проведении подошвы кембрия является в стратиграфическом отношении неясным.

Наличие все еще значительной неопределенности как в установлении дат начала основных геологических периодов, так и в отношении оценки их относительной длительности не

представляет пока что реальной возможности сколько-нибудь надежного выделения в абсолютной геохронологической шкале

в палеозое и мезозое более дробных единиц, нежели периоды. Что же касается кайнозоя, то такие попытки все же имеются. В частности, судя по данным Эверндена, Кистлера и Кэртиса, полученным ими аргоновым методом на санидинах, биотитах, вулканическом стекле и глауконитах Калифорнии для начала эоцена (Evernden et al., 1959), должна быть взята цифра в 55—60 млн лет; для начала олигоцена — 30—35 млн лет (что находится в согласии с цифрой  $37 \pm 4$  млн лет для биотита из верхнеэоценового щелочного пегматоида Вакис-Джвари, табл. 182); для начала миоцена — 25—27 млн лет и, наконец, для начала плиоцена — 12—13 млн лет. Близкие к этим цифры приводились Калпом. Обращает на себя внимание довольно хорошая сходимость этих данных со старой шкалой Холмса, в распоряжении которого была фактически только одна опорная цифра, позволявшая наметить лишь начало кайнозоя.

Почти одновременно с Калпом, А. Холмсом (Holmes, 1960) была опубликована новая шкала (табл. 181), основывающаяся примерно на тех же самых данных, которыми пользовался Калп. Поэтому естественно, что между этими шкалами нет сколько-нибудь заметных расхождений.

Что же касается исходных данных, использованных в свое время А. Холмсом при составлении им шкалы 1947 г., то цифра возраста урановой смолки в 58 млн лет, не испытывавшая с тех пор существенных изменений (по Дж. Л. Калпу —  $61 \pm 5$  млн лет), интерпретируется им сейчас, в согласии с А. Кнопфом, как опорная точка для конца палеоцена. Остальные цифры значительно увеличены и вместо 214, 255, 350 и 440 млн лет (см. выше) должны быть соответственно приняты значения в 250, 280, 470 и 500 млн лет.

Таблица 181  
Геохронологическая шкала  
А. Холмса (1959 г.)

Период	Длительность периода, млн лет	Время с начала периода, млн лет
Четвертичный (плейстоцен) . . . . .	~ 1	~ 1
Неоген { Плиоцен . . . . .	10	11
{ Миоцен . . . . .	14	25
Палеоген { Олигоцен . . . . .	15	40
{ Эоцен . . . . .	20	60
{ Палеоцен . . . . .	10	$70 \pm 2$
Мел . . . . .	65	$135 \pm 5$
Юра . . . . .	45	$180 \pm 5$
Триас . . . . .	45	$225 \pm 5$
Пермь . . . . .	45	$270 \pm 5$
Карбон . . . . .	80	$350 \pm 10$
Девон . . . . .	50	$400 \pm 10$
Силур . . . . .	40	$440 \pm 10$
Ордовик . . . . .	60	$500 \pm 15$
Кембрий . . . . .	100	$600 \pm 12$

Большая работа, проведенная в СССР по составлению абсолютной геохронологической шкалы, была подытожена IX сессией Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций при ОГГН АН СССР, состоявшейся в июне 1960 г.

Число опорных точек для ряда отрезков геологического времени оказалось значительно больше имевшихся в распоряжении Холмса и Калла (табл. 182). Выяснилось, что для считающихся одновозрастными образований некоторых регионов систематически получают различные цифры возраста (в основном в части палеозоя), причем разница в абсолютных цифрах возраста оказывается иногда весьма значительной. В частности, палеозойские интрузивные образования Казахстана, а также Саксонии и Чехословакии дают намного большие цифры, чем указанные в основном варианте геохронологической шкалы 1960 г., принятой на IX сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций (табл. 183).

Так, возрастная граница между пермью и карбоном определяется цифрой в 300 млн лет, между карбоном и девонем — 380 млн лет, девонем и силуром — 430 млн лет, силуром и ордовиком — 460 млн лет, т. е. на 30—60 млн лет больше, чем это показано в табл. 183. Причины этих расхождений остаются пока что неясными, а выяснение их требует специальных исследований (не только методических, но и чисто геологических) с целью проверки степени надежности стратиграфической привязки соответствующих образований, а также выяснения вероятности наличия как более молодых наложенных процессов, имеющих своим следствием «омоложение», так и реликтовых компонентов, способных обусловить возможное «удревнение».

Ниже приводятся краткие сведения о большей части опорных точек, полученных аргонным методом по слюдам и принятым во внимание при выработке шкалы 1960 г.

Несмотря на в общем довольно большое количество опорных точек, полученных по слюдам, разница в возрасте между смежными опорными точками оказалась для некоторых интервалов геохронологической шкалы весьма значительной, особенно для неогена — промежутка между эоценом и юрой, а также в нижнем палеозое. С целью хотя бы частичного заполнения этих пробелов и облегчения интерполяции между смежными опорными точками были использованы в качестве вспомогательных довольно многочисленные данные, полученные по глауконитам.

Составленная таким образом шкала 1960 г. (табл. 183) в своей постдокембрийской части предусматривает проведение следую-

Таблица 182

## Основные опорные точки, использованные при составлении шкалы 1960 г.

Характеристика образцов	Геологический возраст	Абсолютный возраст, млн лет	Лаборатория
Биотит из игнимбрита Нальчика (Северный Кавказ).	Верхи верхнего плиоцена.	4±1	ИГЕМ АН СССР.
Биотит из щелочных пегматоидов Вакис-Джвари (западная Грузия).	Верхнеэоценовый.	37±4	Геол. Инст. АН Груз. ССР.
Биотит из Тежсарского щелочного массива, а также Ахавнадзорского, Базумского и других гранитоидных массивов (Армения).	Верхнеэоценовый.	39—45	Инст. геол. наук АН Арм. ССР.
Биотит из Кохпского гранитоидного массива (Армения).	Постюрский—досеноманский.	127	Инст. геол. наук АН Арм. ССР.
Биотит из Халзанского гранитоидного массива цаган-олуевского комплекса Забайкалья.	Постнижнеюрский (верхнеюрский?).	143	ВСЕГЕИ.
Биотит из Олодондинского и Дурулгуевского гранитных массивов кукульбейского комплекса Забайкалья.	Посттоарский (верхнеюрский?).	146	ВСЕГЕИ.
Биотит и мусковит из гранитоидов танченского комплекса Северной Кореи.	Посттриасовый (доверхнеюрский).	156	ВСЕГЕИ.
Биотит из Келасурского гранитоидного массива (Западная Грузия).	Постбайосский—донижнемеловой (батский?).	167±9	Геол. Инст. АН Груз. ССР.
Биотит из Хевского гранитоидного массива (Западная Грузия).	Постбайосский донижнемеловой (батский?).	170±10	Геол. Инст. АН Груз. ССР, ИГЕМ АН СССР.
Биотит из гранита р. Гумисты (Западная Грузия).	Постнижнеюрский (батский?).	174±8	Геол. Инст. АН Груз. ССР.
Биотит из гранита р. Жиндо (Забайкалье).	Посттриасовый (нижнеюрский?).	180	ВСЕГЕИ.

Т а б л и ц а 182 (продолжение)

Характеристика образцов	Геологический возраст	Абсолютный возраст, млн лет	Лаборатория
Биотит из гранитоидов кырипского комплекса Забайкалья.	Постпермский (триасовый?).	190	ВСЕГЕИ.
Биотит из кварцевых диоритов г. Ятыргварты (Северный Кавказ).	Верхнепалеозойский (?) досреднетриасовый.	185—195	ИГЕМ АН СССР. ГЕОХИ АН СССР.
		215	Даг. фил. АН СССР
Биотит из гранитоидов хесапского комплекса Северной Кореи.	Постверхнепалеозойский (триасовый?).	208	ВСЕГЕИ.
Биотит из анортоклазовых гранит-порфиров Тениз-Куржункульской мульды (Центральный Казахстан).	Постнижнепермский (нижне-среднетриасовый?).	250—255	Инст. геол. наук Кав. ССР.
Цинквальдит из грейзена (Рудные горы, Саксония).	Постнижнепермский.	260	ГЕОХИ АН СССР.
Слюды из гранитных массивов Южного Урала.	Постнижнекарбонный (допермский?).	272—288	Башкир. фил. АН СССР.
Биотит и мусковит калбинского комплекса Алтая.	Постсреднекарбонный (пермокарбонный?).	283	ВСЕГЕИ.
Биотит и мусковит из гранитных и сиенитовых массивов Среднего и Южного Урала.	Постнижнекарбонный.	315 ± 8	УФАН СССР.
Биотит из граносенита и филлит в контакте с колчедановой залежью Урупского месторождения (Северный Кавказ).	Среднедевонский.	340	ИГЕМ АН СССР
Биотит из керсангита, мусковит и серицит из метаморфических сланцев Среднего Урала.	Постсреднедевонский.	350 ± 9	УФАН СССР.
Слюды из кристаллических сланцев Уруштенского комплекса (Северный Кавказ).	Верхнесилурийский нижнедевонский.	350	ИГЕМ АН СССР.

Т а б л и ц а 182 (продолжение)

Характеристика образцов	Геологический возраст	Абсолютный возраст, млн лет	Лаборатория
Слюды гранитоидов Саксонии и Чехословакии (массивы Айбеншток, Кирхберг, Центральный Богемский и др.).	Постдевонский (постнижнекарбоновый?).	350	ГЕОХИ АН СССР.
Биотит и мусковит Андреевско-Мириницкой интрузии Южного Урала.	Досреднедевонский.	370—385	Башк. фил. АН СССР.
Серицит Сибайского колчеданного месторождения (Урал).	Постэйфельский (доверхнедевонский?).	370±12	УФАН СССР.
Биотит и флогопит из сиенитовых массивов Тагил-Кушвинского района Среднего Урала.	Постверхнеудловский.	380±10	УФАН СССР.
Биотит из диорита Онинской интрузии Западных Саян.	Поственлокский (доверхнесилурийский).	413	ВСЕГЕИ.
Слюда из Брновского гранитоидного массива, Чехословакия.	Додевонский.	430	ГЕОХИ АН СССР.
Мусковит из пегматита гранитоидов урумунгуского комплекса Восточного Забайкалья.	Постсреднекембрийский.	440	ВСЕГЕИ.
Сингенетичный биотит из слюдисто-глинистого граптолитового сланца Южного Урала.	Аренигский.	450±10	УФАН СССР.
Слюды Актасского, Сарыкольского и других интрузивов Восточного Казахстана.	Докобленцкий (постудловский?).	455—500 *	Инст. геол. наук Каз. ССР.
Слюды из таннуольского комплекса Тувы.	Постнижнекембрийский.	500	ВСЕГЕИ.
Биотит из сиенито-диорита Мартайгинского комплекса восточного склона Кузнецкого Алатау.	Постнижнекембрийский.	566	ВСЕГЕИ.

\* Аналогичные данные были получены ранее для ряда интрузий Казахстана в Радиевом институте АН СССР Комлевым и другими (1960а, 1960б).

щих цифровых рубежей: граница между плиоценом и миоценом ~10 млн лет; миоцен—олигоцен — 25 млн лет; олигоцен—эоцен — 40 млн лет; палеоцен—верхний мел — 70 млн лет; верхний мел—нижний мел — 100 млн лет; нижний мел—юра — 140 млн лет; юра—триас — 185 млн лет; триас—пермь — 225 млн лет; пермь—карбон — 270 млн лет; карбон—девон — 320 млн лет; девон—силур — 400 млн лет; силур—ордовик — 420 млн лет; ордовик—кембрий — 480 млн лет. Для границы кембрия и докембрия принята цифра в 570 млн лет.

Таблица 183

Геохронологическая шкала по данным определения абсолютного возраста на 1960 г.

Эра	Период, эпоха	Время границ периодов, эпох, млн лет	
Кайнозой	Третичный	Плиоцен	10
		Неоген	
		Миоцен	25
		Олигоцен	
		Палеоген	
Эоцен			
Мезозой	Верхний	Палеоцен	70
		Мел	
	Нижний	Мел	100
		Юра	
	Триас	140	
Палеозой	Пермь	185	
	Карбон	225	
	Девон	270	
	Силур	320	
	Ордовик	400	
	Кембрий	420	
	Докембрий IV	480	
Докембрий III	570		
Докембрий II	(Рифей, сивий, поздний докембрий, протерозой II)	1100—1200	
Докембрий I	(Протерозой, протерозой I)	1800—1900	
	(Архей)	2600—2700	
	(Катархей)	3400—3500	

То обстоятельство, что между шкалами Калпа и Холмса, с одной стороны, и основным вариантом советской геохронологической шкалы 1960 г. — с другой, нет значительных расхождений при совершенно различных опорных точках, использованных для их составления, за исключением подлежащего уточнению вопроса о длительности девона и карбона, свидетельствует о том, что для геохронологических исследований имеется уже вполне приемлемая основа. Однако современная точность определений абсолютного возраста позволяет считать возможным создание в недалеком будущем еще более надежной, а возможно, и более дробной геохронологической шкалы. Непременным условием этого является не только значительное увеличение числа опорных точек, но и обязательное уточнение их стратиграфической привязки. На этом вопросе необходимо остановиться подробнее.

Как уже отмечалось, основным материалом для получения опорных возрастных цифр аргоновым методом являются слюды, которые желательнее получить из интрузивов, обладающих близкими и стратиграфически точно датированными обоими возрастными пределами, а также из некоторых эффузивных пород. Но следует иметь в виду, что такие интрузии встречаются нечасто и к тому же неравномерно распределены во времени.

Много трудностей встречается при поисках подходящих стратифицированных эффузивов, к этому добавляется еще и то обстоятельство, что слюды таких эффузивных образований обычно сильно затронуты наложенными процессами. В этой связи становится очевидной неизбежная пока что необходимость использования в некоторых случаях и менее полноценных данных. Мы имеем в виду, с одной стороны, определение возраста слюд интрузивных образований, для которых установлен точно лишь один из возрастных пределов, а с другой — данные, получаемые для калиевых полевых шпатов, валовых проб магматических пород и глауконитов.

Поскольку калиевые полевые шпаты, за исключением, по-видимому, разностей, не испытывавших в течение своего существования моноклинно-триклинной инверсии, в подавляющем большинстве случаев теряют часть радиогенного аргона (обычно порядка 10—40%), то полученные цифры могут быть использованы лишь в качестве показателя минимального возраста (верхнего возрастного предела) для того участка стратиграфической шкалы, которому они соответствуют. В значительной мере это относится также и к валовым пробам магматических пород, в отношении которых должно быть обеспечено соблюдение условия отсутствия более древних реликтовых компонентов, способных сохранить остаточный аргон.

Не меньшей осмотрительности требует и использование возрастных цифр, получаемых по глауконитам. Наряду с несомненными фактами потери глауконитами части радиогенного аргона, в лучшем случае, по-видимому, порядка не менее 10%, известны не столь уж редкие случаи получения по глауконитам резко завышенных цифр возраста, обусловленных загрязнением их более древним теригенным материалом. Частичная потеря аргона глауконитами иллюстрируется, в частности, тем обстоятельством, что для мезозойских и палеозойских глауконитов обычно получают значения возрастных цифр, близкие к возрасту соответствующих отрезков старой геохронологической шкалы Холмса и меньшие, нежели это следует из новых шкал. Ряд таких цифр имеется, в частности, в работе Полевой и других (1960).

В связи с необходимостью исключения влияния возможной потери аргона на точность опорных цифр является весьма желательным определение возраста соответствующих образцов, помимо аргонового, и стронциевым методом. Необходимо также получение и возрастных цифр свинцовым методом.

Для иллюстрации необходимости продолжения работы по увеличению числа надежных опорных точек с целью дальнейшего уточнения геохронологической шкалы приведем следующий пример. Выше уже упоминалась цифра для биотита Келасурского интрузива в  $167 \pm 9$  млн лет, которая была предложена в качестве опорной для бата. Дальнейшие исследования для интрузивов аналогичного стратиграфического положения, в частности Хевского интрузива в Дзирульском кристаллическом массиве, подтвердили эту цифру, позволив прийти к выводу, что наиболее вероятное значение абсолютного возраста для конца средней юры составляет 170—175 млн лет. С другой стороны, данные, полученные Кэртисом, Эвериденом и Липсоном для невадских (новокимерийских) гранитов Сьерры Невады (Curtis et al., 1958), позволяют датировать конец юрского периода цифрой порядка 140—145 млн лет.<sup>1</sup> Примерно те же цифры получены Н. И. Полевой для предположительно верхнеюрских гранитоидов Забайкалья. Таким образом, длительность одной только верхней юры близка к цифре, принимавшейся ранее Холмсом для продолжительности всего юрского периода. С другой стороны, ни данные о мощностях соответствующих отложений, ни палеонтологические соображения не дают, по-видимому, оснований для допущения того, что длительность верхней юры превышает сум-

<sup>1</sup> В пересчете на  $\lambda_K$ , принятую в СССР.

марную продолжительность нижней и средней юры. Поэтому общая продолжительность юрского периода в 50—60 млн лет не должна казаться преувеличенной, а для нижней границы юры намечается, таким образом, цифра в 190—200 млн лет. Эти соображения подтверждаются недавно опубликованными данными Баадсгаарда и других (Baadsgaard et al., 1959), которыми для гуиченского батолита Британской Колумбии, по-видимому нижнеюрского, установлен возраст около 195 млн лет.

В этой связи встает вопрос о пересмотре обеих возрастных границ триаса, требующих для своего успешного разрешения изучения дополнительных опорных точек. Однако при всех обстоятельствах меньшая продолжительность триасового периода по сравнению с юрским не противоречит, по-видимому, геологическим фактам.

Таким образом, пока еще преждевременно говорить о наличии в нашем распоряжении вполне стабильной постдокембрийской геохронологической шкалы, но создание ее является, безусловно, делом недалекого будущего.

Многочисленные возрастные определения, произведенные в течение последних десяти лет для докембрийских образований ряда щитов и платформ, показали с полной определенностью, что ставшее классическим деление пород на протерозойские и архейские, основанное по сути дела на различной степени метаморфизма этих пород, не может служить показателем их истинных возрастных взаимоотношений. И «архей» одной из областей развития докембрия не столь уж редко оказывался одновозрастным, а то и более молодым, нежели «протерозой» другой области. В то же время, как справедливо отмечает Семенов (1959), сами названия «протерозой» и «архей» утратили свой первоначальный смысл, поскольку, например, в наиболее древних породах Украинского щита возрастом до 2200 млн лет развиты органические осадки, графитовые гнейсы и известняки, переслаивающиеся с песчанико-кварцитами.

Таким образом, установление истинных возрастных взаимоотношений для большинства докембрийских образований невозможно без определения их абсолютного возраста.

Большая работа по расчленению докембрия восточной части Балтийского щита произведена А. А. Полкановым и Э. К. Герлингом. Согласно последней опубликованной работе этих авторов (Полканов, Герлинг, 1960), для Кольского полуострова, Карелии и Финляндии выделяются по меньшей мере четыре больших цикла седиментации—метаморфизма:

- I. Древнейший или катархейский — 2820—3480 млн лет.
- II. Саамский — 2200—2700 млн лет.

III. Беломорский — 1830—2100 млн лет.

IV. Карельский — 1500—1880 млн лет.

При этом для периодов кислого магматизма и щелочных интрузий докембрия ими намечаются шесть эпох гранитообразования:

I. Эпоха катарахейских гранитов — 1840—3250 млн лет.

II. Эпоха саамских гранитов — 1700—2600 млн лет.

III. Эпоха беломорских гранитов — 1770—2020 млн лет.

IV. Эпоха посткарельских гранитов — 1550—1860 млн лет.

V. Эпоха рапакиви гранитов — 1500—1640 млн лет.

VI. Эпоха посткарельских щелочных интрузий — 1600—1800 млн лет.

Таким образом, в восточной части Балтийского щита докембрийские циклы седиментации, метаморфизма и магматизма завершились в основном 1500—1600 млн лет назад. С этим выводом хорошо увязываются последние данные Н. И. Полевой, показавшей наличие в пределах Русской платформы осадочных образований, возраст которых, определенный аргонным методом по глауконитам, достигает 1300 млн лет. В то же время ряд опубликованных данных по докембрию Швеции и Норвегии указывает на наличие здесь более молодых магматических образований: свекофеннит — 1000—1090 млн лет и готокарелид — 865—965 млн лет (Полканов, Герлинг, 1960).

Значительные исследования проведены по расчленению докембрия Украинского и Алданского щитов, а также Канадского, Африканского и др. Исчерпывающее сопоставление всех этих многочисленных данных и выработка единой и достаточно подробной геохронологической шкалы для докембрия являются очень сложной и пока еще не разрешенной задачей. Одна из недавних попыток составления такой шкалы, носящая предварительный характер, принадлежит Семененко (1959), который выделяет в пределах докембрия десять циклов минерализации, связанных с эпохами складчатости. Эти циклы группируются им в четыре мегацикла.

IX сессия Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций пришла к выводу, что еще нет достаточно надежных данных для разработки единой детальной геохронологической шкалы для докембрия, тем более, что относительно молодые магматические и метаморфические процессы ведут к частичной или полной потере аргона слюдами более древних образований, чрезвычайно усложняя задачу возрастного расчленения докембрия. В этой связи сессией было решено принять в настоящее время только четырехчленное деление докембрия.

## Л И Т Е Р А Т У Р А \*

- А в д з е й к о Г. В. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 153.
- А к и ш и л П. А., И н к и т и н О. Г., П а н ч е н к о в Г. М. (1957). Геохимия № 5, стр. 425.
- А м и р х а н о в Х. И., Г у р в и ч И. Г., Ш а н и н Л. Л., С а р д а р о в С. С. (1954). ЖТФ, вып. 3, 553.
- А м и р х а н о в Х. И. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 166.
- А м и р х а н о в Х. И., Г у р в и ч И. Г., С а р д а р о в С. С. (1955). Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 80.
- А м и р х а н о в Х. И., Б р а н д т С. Б. (1956). Определение абсолютного возраста горных пород по радиоактивному превращению  $K^{40}$  в  $A^{40}$ . Даг. фил. АН СССР, Махачкала.
- А м и р х а н о в Х. И., Г у р в и ч И. Г., С а р д а р о в С. С. (1957а). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 177.
- А м и р х а н о в Х. И., М а г а т а е в Х. С., Б р а н д т С. Б. (1957б). ДАН СССР, 117, № 4, 675.
- А м и р х а н о в Х. И., Б р а н д т С. Б., Б а р т н и ц к и й Е. Н. (1958а). Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, стр. 110.
- А м и р х а н о в Х. И., Б р а н д т С. Б., Б а р т н и ц к и й Е. Н. (1958б). Сохранность радиогенного аргона в горных породах. Махачкала, стр. 3.
- А м и р х а н о в Х. И., Б р а н д т С. Б., Б а р т н и ц к и й Е. Н., А п о х и н а Л. К., И в а н о в В. С. (1958в). Сохранность радиогенного аргона в горных породах. Махачкала, стр. 16.
- А м и р х а н о в Х. И., Б р а н д т С. Б., Б а р т н и ц к и й Е. Н., Г у р в и ч И. Г., Г а с а н о в С. А. (1958г). ДАН СССР, 118, № 2, 328.
- А м и р х а н о в Х. И., Б р а н д т С. Б., Б а р т н и ц к и й Е. Н., Г у р в и ч И. Г., Г а с а н о в С. А., И в а н о в В. С. (1958д). Сохранность радиогенного аргона в горных породах. Махачкала, стр. 22.
- А м и р х а н о в Х. И., М а г а т а е в Х. С., Т и м о ф е е в а Г. П. (1958е). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 69.
- А м и р х а н о в Х. И., Б а р т н и ц к и й Е. Н., Б р а н д т С. Б., В о й т к е в и ч Г. В. (1959а). ДАН СССР, 126, № 1, 160.

---

\* Литература приводится в алфавитно-хронологическом порядке.

- Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. (1959б). ДАН СССР, 125, № 6, 1345.
- Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Воронковский С. Н. (1959в). Геохимия № 6, 538.
- Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Гасанов С. А., Гурвич В. С. (1959г). Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 104.
- Амирханов Х. А., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. (1960). Радиогенный аргон в минералах и горных породах. Док. фил. АН СССР, Махачкала.
- Аналитическая химия урана и тория. (1956). Изд. ИЛ, М.
- Анисимов Б. С. (1944). ЖПХ, 7, 658.
- Аренс Л. Х. (1952). Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд. ИЛ, М., стр. 51.
- Арефьева Г. В., Позднякова А. А., Пац Р. Г. (1956). Анализ рудных и цветных металлов и продуктов их переработки. Металлургия, М.
- Астон Ф. В. (1948). Масс-спектры и изотопы. Изд. ИЛ, М.
- Афанасьев Г. Д. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 150.
- Афанасьев Г. Д. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 44.
- Баранов В. И., Кузьмина Л. А. (1954). ДАН СССР, 97, № 3, 483.
- Баранов В. И. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 251.
- Баранов В. И. (1957). Радиометрия. Изд. АН СССР, М.
- Баранов В. И., Кузьмина Л. А. (1957). Геохимия, № 1, 23.
- Баранов В. И., Бабешкин А. М., Заборенко К. Б. (1958). ЖНХ, 3, № 9, 2200.
- Баранов В. И., Кузьмина Л. А. (1958). Геохимия, № 2, 99.
- Барановская Н. В. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 313.
- Боровик-Романова Т. Ф. (1956). Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных металлов. Изд. АН СССР, М.
- Боровик-Романова Т. Ф., Калита Е. Д. (1958). Геохимия, № 2, 107.
- Боровик-Романова Т. Ф., Соседко А. Ф. (1958). ДАН СССР, 118, 534.
- Боровик-Романова Т. Ф., Соседко А. Ф., Савинова Е. Н. (1958). Геохимия № 4, 334.
- Боровский И. Б. (1948). Авторское свидетельство № 7436.
- Боровский И. Б., Беспалова И. Д. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 234.
- Брей Д. М. (1952). Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд. ИЛ, М.
- Бурксер Е. С., Бурксер В. В. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 30.
- Вагер Л. Р., Митчел Р. Л. (1952). Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд. ИЛ, М., стр. 169.
- Вдовенко В. М., Лазарев Л. Н. (1959). Химич. наука и промышленность, 4, № 4, стр. 230.
- Вдовенко В. М. (1960). Химия урана и трансурановых элементов. Изд. АН СССР, М.—Л.
- Великославинский Д. А. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 100.

- Великославинский Д. А. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 55.
- Вернадский В. И. (1926). ДАН СССР, 215.
- Вернадский В. И. (1935). Изв. АН СССР, ОМЕН, 1, 1.
- Вернадский В. И. (1936). ДАН СССР, 3, 129.
- Вернадский В. И. (1954). Избр. соч., 1, Изд. АН СССР, М.
- Виноградов А. П. (1944). Усп. химии, XIII, вып. 1.
- Виноградов А. П., Задорожный И. К., Зыков С. И. (1952). ДАН СССР, 85, № 5, 1107.
- Виноградов А. П. (1954). Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 3.
- Виноградов А. П. (1955). Тр. сессии ОХН АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, М.
- Виноградов А. П., Зыков С. И. (1955). ДАН СССР, 105, № 1, стр. 126.
- Виноградов А. П., Тугаринов А. И., Зыков С. И., Чувахин М. С., Рик К. Г., Кропотова О. И., Жирова В. В., Федорова В. А. (1955). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 95.
- Виноградов А. П., Девирц А. Л., Добкина Э. И., Маркова Н. Г., Мартищенко Л. Г. (1956). Геохимия, № 8, 3.
- Виноградов А. П., Тарасов Л. С., Зыков С. И. (1957а). Геохимия, № 1, 3.
- Виноградов А. П., Зыков С. И., Тарасов Л. С. (1958а). Геохимия, № 6, 515.
- Виноградов А. П., Тугаринов А. П., Зыков С. И., Гаврилова Л. К., Кропотова О. И., Кнорре К. Г., Стенько В. А. (1958б). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 111.
- Виноградов А. П., Девирц А. Л., Добкина Э. И., Маркова Н. Г., Мартищенко Л. Г. (1959а). Геохимия, № 8, 663.
- Виноградов А. П., Тарасов Л. С., Зыков С. И. (1959б). Геохимия, № 7, 571.
- Войткевич Г. В. (1951). ДАН СССР, 77, 461.
- Ворсин А. Н. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 274.
- Ворсин А. Н. (1960). Тр. VI сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 265.
- Воскресенская М. Н., Полева Я. Н. И. (1958). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. III, Изд. АН СССР, М., стр. 43.
- Вяземский В. О., Драпчинский Л. В., Писаревский А. Н., Трифонов В. В., Фирсов Е. И. (1958). Приборы и техн. эксперимента, № 5, 40.
- Гамкредидзе П. Д. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 11.
- Гельман О. Я. (1960). Сообщ. АН Груз. ССР, 25, № 64, 399.
- Герлинг Э. К. (1939а). ДАН СССР, 24, № 3, 273.
- Герлинг Э. К. (1939б). ДАН СССР, 24, № 6, 570.
- Герлинг Э. К. (1940). ДАН СССР, 27, № 1, 23.
- Герлинг Э. К. (1942). ДАН СССР, 34, № 9, 281.
- Герлинг Э. К., Владимирова М. Е. (1942). ДАН СССР, 37, №5—6, 205.
- Герлинг Э. К., Старик П. Е. (1942). ДАН СССР, 35, № 5, 163.
- Герлинг Э. К., Титов Н. Е. (1949). Изв. АН СССР, сер. хим. наук, № 2, 128.
- Герлинг Э. К., Титов Н. Е., Ермолин Г. М. (1949). ДАН СССР, 68, № 3, 553.

- Герлинг Э. К., Барановская П. В. (1950). ЖАХ, № 5.
- Герлинг Э. К., Павлова Т. Г. (1951). ДАН СССР, 77, 85.
- Герлинг Э. К., Ермолин Г. М., Барановская Н. В., Титов Н. Е. (1952). ДАН СССР, 86, № 3, 593.
- Герлинг Э. К., Рик К. Г. (1952). Метеоритика, X, 27.
- Герлинг Э. К. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 22.
- Герлинг Э. К., Рик К. Г. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 185.
- Герлинг Э. К. (1955а). Геохимия, № 5, 30.
- Герлинг Э. К. (1955б). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. I, Изд. АН СССР, М., стр. 57.
- Герлинг Э. К., Левский Л. К. (1955). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. 1, Изд. АН СССР, М., стр. 57.
- Герлинг Э. К., Яценко М. Л., Ермолин Г. М. (1955а). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. 2, Изд. АН СССР, М., стр. 3.
- Герлинг Э. К., Яценко М. Л., Ермолин Г. М., Баркан В. Г. (1955б). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 16.
- Герлинг Э. К. (1956). Геохимия, № 5, 30.
- Герлинг Э. К., Левский Л. К. (1956). ДАН СССР, 110, № 5, 750.
- Герлинг Э. К., Левский Л. К., Афанасьева Л. И. (1956). ДАН СССР, 169, № 4, 813.
- Герлинг Э. К., Рик К. Г. (1956). Метеоритика, вып. 14, 54.
- Герлинг Э. К., Морозова И. М. (1957). Геохимия, № 4, 304.
- Герлинг Э. К., Шуколоков Ю. А. (1957). Геохимия, № 3, 187.
- Герлинг Э. К., Яценко М. Л., Ермолин Г. М. (1957). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. II, Изд. АН СССР, М., стр. 8.
- Герлинг Э. К. (1958). Геохимия, № 4, 287.
- Герлинг Э. К., Морозова И. М. (1958). Геохимия, № 7, 615.
- Герлинг Э. К., Шуколоков Ю. А. (1959). Радиохимия, 1, № 2, 212.
- Герлинг Э. К., Левский Л. К. (1960). ДАН СССР, 130, 45.
- Герлит Ю. Б. (1955). Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Исследования в области геологии, химии и металлургии, Изд. АН СССР, М., стр. 222.
- Гиллебранд В. Ф., Сендел Г. Э. (1935). Практическое руководство по неорганическому анализу. ОНТИ, М.
- Гиллебранд В. Ф., Сендел Г. Э., Брайт Т. А., Гофмап Д. И. (1957). Практическое руководство по неорганическому анализу, ГОИТИ, М.
- Голубчина М. Н., Рабинович А. В. (1957). Геохимия, № 3, 198.
- Гольдшmidt В. М. (1938). Сб. статей по геохимии редких элементов, ГОИТИ НКТП, стр. 192.
- Гохштейн Я. П., Жирова В. В. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 316.
- Гурвич И. Г., Ханаев Е. И. (1956). Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 101.
- Гурвич И. Г., Ханаев Е. И. (1957). Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 104.
- Гурвич И. Г., Ханаев Е. И. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 259.

- Гуревич Л. Э. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций. Изд. АН СССР, М., стр. 79.
- Данилевич С. П. (1952). Изв. АН СССР, сер. геол., № 1.
- Желепов Б., Воробьев В., Копьева М. (1946). ДАН СССР, 52, № 2, 121.
- Джонстон В. Х. (1955). Мирное использование атомной энергии. 14, Изд. АН СССР, М.
- Добрецов Л. Н. (1947). ЖТФ, 17, 4.
- Добрецов Л. Н. (1950). Электронная и мощная эмиссия. Изд. ИЛ, М.
- Ермолин Г. М. (1957). Тр. Радиового инст. АН СССР, 6, Изд. АН СССР, М., стр. 119.
- Жиглинский А. Г. (1957). Оптика и спектроскопия, 3, 9.
- Жиглинский А. Г., Кунд Г. Г. (1959). Оптика и спектроскопия, 7, 836.
- Жиров К. К. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 166.
- Жиров К. К., Курбатов В. В. (1955). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. I, Изд. АН СССР, М., стр. 53.
- Жиров К. К., Зыков С. И. (1956). Геохимия, № 7, 49.
- Жиров К. К., Зыков С. И. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 258.
- Жиров К. К., Зыков С. И., Жирова В. В., Ступникова Н. И. (1957а). Геохимия, № 8, 657.
- Жиров К. К., Зыков С. И., Ступникова Н. И. (1957б). Геохимия, № 2, 147.
- Жиров К. К., Зыков С. И. (1959). Геохимия, № 1, 76.
- Жирова В. В., Гохштейн Я. П. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 241.
- Задорожный И. К., Быковский Н. Н. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 266.
- Захариазеп В. (1955). Актиниды. Под ред. Сиборга. Изд. ИЛ, М., стр. 623.
- Зелинский Н. Д. (1924). ЖФХО, Хим. часть, т. IV, вып. 1—4.
- Зигбан К. (1959). Бета- и гамма-спектроскопия. Физматгиз, М.
- Зыков С. И., Ступникова Н. И. (1956). Геохимия, № 8, 35.
- Зыков С. И., Жиров К. К., Жирова В. В., Иванов И. Б. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 249.
- Зыков С. И., Ступникова Н. И. (1957а). ЖАХ, № 4, 556.
- Зыков С. И., Ступникова Н. И. (1957б). Геохимия, № 5, 430.
- Иевиньш А. Ф., Гудринице Э. Ю. (1954). ЖАХ, № 9, 270.
- Ильшаков И. А. (1926). ЖПХ, № 3, 219.
- Исаков П. М. (1953). Качественный анализ минералов и руд методом растирания порошков. Госгеолиздат, М.
- Йорданов Н., Кочева Л. (1956). Изв. на хим. инст., т. IV, Болгарска АН, стр. 32.
- Йорданов Н. (1960). Тр. VII сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 274.
- Казиков Г. А., Полевая Н. П. (1958). Геохимия, № 4, 296.
- Калитиевский Н. И., Чайко М. Н. (1956). Оптика и спектроскопия, 1, 606.
- Кац Дж., Рабинович Е. (1954). Химия урана. Изд. ИЛ, М.
- Кашкай М. А. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 77.

- Каштан М. С., Собо́тович Э. В., Хлопина Т. Н. (1960). Оптика и спектроскопия, вып. 1, 23.
- Кеннон Р., Стифф Л., Стерн Т. (1959). Тр. 2-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Атомиздат, М., стр. 31.
- Клер М. М. (1957). Геохимические поиски рудных месторождений. Под ред. Красникова, ГГИ, М., стр. 313.
- Книпович Ю. П., Морачевский Ю. В. (1956). Анализ минерального сырья. Изд. 2-е, ГОНТИ, М.
- Коленко Е. А., Протопопов Х. В., Флейшман Д. Г., Юрьев В. Г. (1959). Приборы и техника эксперимента, № 3, 140.
- Коловрат-Червинский Л. С. (1918). Тр. Радиевой экспедиции Российской АН, № 9.
- Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж. (1948). Полярография. Госхимиздат, М.
- Кольцова Т. Б. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 186.
- Комлев Л. В. (1933). Тр. Радиевого инст. АН СССР, 2, 207.
- Комлев Л. В., Данилевич С. И., Иванова К. И., Филиппов М. С. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 104.
- Комлев Л. В. (1957). Тр. Радиевого инст. АН СССР, V, вып. 2.
- Комлев Л. В., Данилевич С. И., Иванова К. С., Зыков С. И., Кучина Г. Н., Михалевская И. Д., Филиппов М. С. (1957). Геохимия, № 8, 647.
- Комлев Л. В., Данилевич С. И., Иванова К. С., Кучина Г. Н., Савоненков В. Г., Филиппов М. С., Чупахин М. С. (1958а). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 159.
- Комлев Л. В., Данилевич С. И., Иванова К. С., Михалевская А. Д., Филиппов М. С., Чупахин М. С. (1958б). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 176.
- Комлев Л. В., Данилевич С. И., Кучина Г. Н. (1958в). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 186.
- Комлев Л. В., Филиппов М. С., Данилевич С. И., Иванова К. С., Крюкова Н. Ф., Кучина Г. Н., Михалевская А. Д. (1959), Геохимия, № 2, 110.
- Комлев Л. В., Филиппов М. С., Данилевич С. И., Крюкова Н. Ф., Кучина Г. Н., Михалевская А. Д. (1960а). Тр. VII сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 205.
- Комлев Л. В., Филиппов М. С., Кучина Г. Н., Крюкова Н. Ф. (1960б). Тр. VII сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 232.
- Косов Н. Д., Чердынцев В. В. (1955). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций. № 1, Изд. АН СССР, М., стр. 22.
- Котлявская Э. Н., Зайден Б. В. (1958). Украинский журнал анал. химии, № 3.
- Кратц К. О. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 78.
- Крылов А. Я. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 112.
- Крылов А. Я., Барановская Н. В., Ловцюс Г. П., Дрожжин В. М., Литвина Л. А. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 22.

- Крылов А. Я., Барановская Н. В., Ловцюс Г. П. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 254.
- Крылов А. Я., Силин Ю. И. (1948). ДАН СССР, 122, № 5, 88.
- Крылов А. Я., Силин Ю. И. (1959). ДАН СССР, 129, № 3, 642.
- Крылов А. Я., Силин Ю. И. (1960). Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 56.
- Кузнецов В. И. (1954). Усп. химии, XXIII, вып. 6, стр. 654.
- Кузнецов Ю. В. (1958). Изучение распределения радиоэлементов в морских осадках. Канд. дисс., фонды РИАН СССР.
- Курбатов Л. М., Егоров В. А. (1936). Арктика, № 4.
- Курбатов Л. М., Ермолаев М. М. (1937). Пробл. Арктики, № 2.
- Лазарев А. И. (1956). ЖОХ, 26, 965.
- Лазарев К. Ф. (1959). Радиохимия, № 5, 603.
- Левин Б. Ю. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 136.
- Левин Б. Ю., Козловская С. В., Старкова А. Г. (1956). Метеоритика, вып. 14.
- Мелентьев В. В. (1955). Атлас номограмм для вычисления возраста пород радиоактивными методами. Изд. АН СССР, М.
- Меликова О. С. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 169.
- Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье. (1958). Госгеолтехиздат, М.
- Мурин Г. А., Искандерова А. Д., Спрингсон В. Д. (1956). Инф. бюлл. ВСЕГЕИ, № 3, 134.
- Ненадкевич К. А. (1926). ДАН СССР, 20, 767.
- Неустроева М. В. (1938). Тр. Радиового инст. АН СССР, IV, 304.
- Никитин Б. А., Герлинг Э. К. (1938). Тр. Радиового инст. АН СССР, IV, 318.
- Никитин Б. А., Полесицкий А. Е. (1941). ДАН СССР, 33, № 9, 502.
- Новиков Г. И., Чайкина И. И. (1955). Инф. бюлл. ВСЕГЕИ, № 2, стр. 78.
- Овчинников Л. Н., Келарев В. В., Панова М. В., Дунаев В. А., Шангарев Ф. Л., Осадчая Р. И. (1959). Геохимия, № 8, 704.
- Овчинников Л. Н., Шур А. С., Панова М. В. (1960). Тр. VI сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 8.
- Иазухин В. А., Фишер А. Я. (1956). Вакуум в металлургии. Металлургиздат, М.
- Иалей П. Н. (1955). Доклады советской делегации на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Исследования в области геологии, химии и металлургии. Изд. АН СССР, М., стр. 21.
- Петряев Е. П. (1959). Радиохимия, 1, 106.
- Петтерсон Г. (1956). Ядерная геология. Под ред. Г. Фауль. Изд. ИЛ, М., стр. 434.
- Пешкова В. М., Громова М. И. (1952). Вестн. МГУ, 10, сер. физ.-мат., 7, 85.
- Пилипенко А. Т., Оболончик В. А. (1958). Укр. хим. журн., 24, 506.
- Пилипенко А. Т., Оболончик В. А. (1959). Укр. хим. журн., 25, 359.

- Полевая Н. И., Мурина Г. А., Сприндсон В. Д. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 116.
- Полевая Н. И., Мурина Г. А., Сприндсон В. Д. (1956). Инф. бюлл. ВСЕГЕИ, № 3, 109.
- Полевая Н. И. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 41.
- Полевая Н. И., Мурина Г. А. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 247.
- Полевая Н. И., Мурина Г. А., Сприндсон В. Д., Шуклюков Ю. А. (1958а). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 146.
- Полевая Н. И., Титов Н. Е., Беляев В. С., Сприндсон В. Д. (1958б). Геохимия № 8, 718.
- Полевая Н. И., Казачков Г. А., Мурина Г. А. (1960). Геохимия, 1, 3.
- Полканов А. А., Герлинг Э. К. (1946). Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 29.
- Полканов А. А. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 85.
- Полканов А. А. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 196.
- Полканов А. А., Герлинг Э. К. (1960а). Тр. Лабор. геологии докембрия АН СССР, вып. 9.
- Полканов А. А., Герлинг Э. К. (1960б). Международный геологический конгресс. XXI сессия. Определение абсолютного возраста дочетвертичных формаций. Изд. АН СССР, М., стр. 57.
- Половинкина Ю. И. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 141.
- Половинкина Ю. И. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 134.
- Полуэктв Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С. (1958а). ЖАХ, 13, 396.
- Полуэктв Н. С., Никонова М. П., Виткун Р. А. (1958б). ЖАХ, 13, 48.
- Полуэктв Н. С. (1959). Методы анализа по фотометрии пламени. Госхимиздат, М.
- Пономарев А. И. (1955). Методы химического анализа минералов и горных пород, II. Изд. АН СССР, М.
- Протопопов Х. В., Бутомо С. В. (1959а). Сов. археология, № 2, 7.
- Протопопов Х. В., Бутомо С. В. (1959б). Сов. археология, № 2, 255.
- Птицын С. В., Фипк Л. М. (1931). ЖЭТФ, 1, № 5.
- Рабинович А. В., Рик Г. Р., Голубчина М. Н. (1956). Геохимия № 7, 65.
- Ранкама К. (1956). Изотопы в геологии. Изд. ИЛ, М.
- Ранский Б. Н. (1958). Заводская лабор., 24, 803.
- Ратнер А. П. (1937). Тр. Радиевого инст. АН СССР, III, 135, 137.
- Резников А. А., Нечаева А. А. (1956). Инф. бюлл. ВСЕГЕИ, № 4.
- Рик Г. Р. (1953). Масс-спектрокопия. Изд. техн.-теорет. лит., М.
- Рик Г. Р., Авдзейко Г. В. (1954). ДАН СССР, 90, № 5, 829.
- Рик Г. Р., Шуклюков Ю. А. (1954). ДАН СССР, 94, 667.

- Рубинштейн М. М. (1955). Сообщ. АН Груз. ССР, № 6, 16.
- Рубинштейн М. М. (1957). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 27.
- Рубинштейн М. М. (1959а). Сб. трудов Геол. инст. АН Груз. ССР, Тбилиси.
- Рубинштейн М. М. (1959б). ДАН СССР, 129, № 5.
- Рубинштейн М. М., Чикваидзе Б. Г., Хуцапдзе А. Л., Гельман О. Я. (1959). Изв. АН СССР, сер. геол., № 12.
- Рубинштейн М. М. (1960). Тр. VII сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 361.
- Рябчиков Д. И., Лазарев А. И. (1956). Тр. Ком. по анал. химии, VII, 41.
- Рябчиков Д. И., Борисова Л. В. (1958). ЖАХ, 13, 155.
- Савченко В. П. (1936). Берекейские оолиты. Канд. дисс., фонды РИАН.
- Сардаров С. С. (1957). Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 108.
- Сардаров С. С. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 278.
- Сауков А. А. (1954). Геохимия. ГГИ, М.—Л.
- Сегель Н. М. (1938). Тр. Радиового инст. АН СССР, IV, Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 350.
- Семеновко Н. П. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 122.
- Семеновко Н. П., Бурксер Е. С. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 120.
- Семеновко Н. П. (1958). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. III, Изд. АН СССР, М., стр. 33.
- Семеновко Н. П., Бурксер Е. С., Ивантишин М. П. (1958а). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. III, Изд. АН СССР, М., стр. 47.
- Семеновко Н. П., Бурксер Е. С., Ивантишин М. П. (1958б). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 86.
- Семеновко Н. П. (1959). Изв. АН СССР, серия геол., № 6.
- Сендел Е. В. (1949). Колориметрические методы определения следов металлов. Изд. ИЛ, М.
- Соботович Э. В. (1958). Некоторые вопросы геохимии изотопов свинца. Канд. дисс. Фонды РИАН.
- Соботович Э. В. (1959а). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. III, Изд. АН СССР, М., стр. 52.
- Соботович Э. В. (1959б). Аппаратура для широкохимического анализа свинца. Изд. АН СССР, М.
- Соботович Э. В. (1959а). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, № 4, Изд. АН СССР, М.
- Соботович Э. В. (1960б). Тр. VII сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М. стр. 88.
- Спицын В. П. (1923). Тр. по изучению радия и радиоактивных руд, 2. Изд. АН СССР, стр. 264.
- Спицын В. П., Заборенко К., Брусиловский С. А. (1956). ЖИХ, I, вып. 9.
- Спрингсон В. Д., Чернова Н. Н. (1956). Инф. бюлл. ВСЕГЕИ, № 3, 103.
- Старик Н. Е., Сегель Н. М. (1931). Тр. ЦНИГРИ, сб. 1, Геолиздат, Л., стр. 43.

- Старик И. Е., Сегель Н. М. (1933). Проблемы сов. геологии, № 7, 70.
- Старик И. Е. (1936а). Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. В. Морачевского (гл. «Радиохимический анализ»). ГОНТИ, Л.
- Старик И. Е. (1936б). Сб. «В. И. Вернадскому — АН СССР», 1, Изд. АН СССР, стр. 445.
- Старик И. Е. (1937). Изв. АН СССР, сер. геогр. и геоф., № 2, 225.
- Старик И. Е., Сегель Н. М. (1937). Тр. Радиового инст. АН СССР, III, стр. 200.
- Старик И. Е. (1938). Радиоактивные методы определения геологического времени. ОНТИ, М.
- Старик И. Е., Меликова О. С. (1938). Тр. Радиового инст. АН СССР, IV, 384.
- Старик И. Е. (1940). Тр. XVII сессии Международного геологического конгресса, 4, ГГИ, стр. 499.
- Старик И. Е. (1943а). Усп. химии, XII, вып. 4, 287.
- Старик И. Е. (1943б). Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 435.
- Старик И. Е., Старик-Смагина А. С. (1946). Тр. Радиового инст. АН СССР, V, вып. II, 103.
- Старик И. Е., Щепотьева Е. С. (1946). Методы определения радиоактивности природных образований. Госгеоиздат, М.
- Старик И. Е. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 9.
- Старик И. Е. (1955а). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 7.
- Старик И. Е. (1955б). Применение меченых атомов в аналитической химии. Изд. АН СССР, М., стр. 192.
- Старик И. Е., Меликова, О. С., Курбатов В. В., Александрук В. М. (1955а). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, № 1, Изд. АН СССР, М., стр. 33.
- Старик И. Е., Меликова О. С., Соботович Э. В. (1955б). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, № 1, Изд. АН СССР, М., стр. 39.
- Старик И. Е., Мурина Г. А., Крылов А. Я. (1955в). Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 67.
- Старик И. Е., Старик А. С., Ложкина Г. С., Галицкая Л. В. (1955г). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, № 1, Изд. АН СССР, М., стр. 47.
- Старик И. Е., Старик Ф. Е., Петряев Е. П., (1955д). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, № 1, Изд. АН СССР, М., стр. 29.
- Старик И. Е. (1956). Геохимия, № 5, 18.
- Старик И. Е., Атрашенок Л. Я., Крылов А. Я. (1956). Геохимия, № 8, 39.
- Старик И. Е., Соботович Э. В. (1956). ДАН СССР, 111, № 2, 395.
- Старик И. Е., Шац М. М. (1956). Геохимия, № 2, 19.
- Старик И. Е. (1957а). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. II, Изд. АН СССР, М., стр. 5.
- Старик И. Е. (1957б). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 7.
- Старик И. Е., Колядин Л. Б. (1957). Геохимия № 3, 204.
- Старик И. Е., Меликова О. С. (1957). Тр. Радиового инст. АН СССР, 5, 184.
- Старик И. Е., Полевая Н. И. (1957). Тр. Радиового инст. АН СССР, 6, 104.

- Старик И. Е., Протопопов Х. В. (1957). Тр. VI сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 300.
- Старик И. Е., Соботович Э. В. (1957). Изв. АН СССР, сер. геол., № 9, 81.
- Старик И. Е., Ловцюс Г. П., Авдзейко Г. В., Соботович Э. В., Ловцюс А. В. (1957а). Тр. VI сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 289.
- Старик И. Е., Ратнер А. П., Пасвик М. А., Гинзбург Ф. Л. (1957б). Геохимия, № 2, 142.
- Старик И. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П., Ловцюс А. В., Авдзейко Г. В. (1957в). Геохимия, № 7, 584.
- Старик И. Е., Старик Ф. Е., Авдзейко Г. В., Крылов А. Я., Елизарова А. И., Бартницкий Е. И., Ловцюс А. В., Горохов И. М. (1957г). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 83.
- Старик И. Е., Старик Ф. Е., Елизарова А. И. (1957д). Тр. VI сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, стр. 297.
- Старик И. Е., Старик Ф. Е., Петряев Е. И. (1957е). Тр. VI сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, стр. 298.
- Старик И. Е. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 5 и 356.
- Старик И. Е., Кузнецов Ю. В., Гращенко С. М., Френклич М. С. (1958а). Геохимия, № 1, 3.
- Старик И. Е., Меликова О. С., Бахматов Б. А., Захаров В. Ф. (1958б). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. III, Изд. АН СССР, М., стр. 49.
- Старик И. Е., Николаев Д. С., Старик Ф. Е., Меликова О. С. (1958в). Тр. Радиового инст. АН СССР, 8, 250.
- Старик И. Е., Петржак К. А., Шац М. М., Бак М. А., Семенюшкин И. Н. (1958г). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 336.
- Старик И. Е., Соботович Э. В., Авдзейко Г. В., Ловцюс А. В. (1958д). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 233.
- Старик И. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П. (1958е). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. III, Изд. АН СССР, М., стр. 54.
- Старик И. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П., Нестеров В. П. (1958ж). Тр. Ком. по апал. химии, IX (XII), 341.
- Старик И. Е., Старик Ф. Е., Елизарова А. И., Петряев Е. И., Лазарев К. Ф. (1958з). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 221.
- Старик И. Е., Старик Ф. Е., Михайлов Б. А. (1958и). Геохимия, № 5, 462.
- Старик И. Е., Шац М. М., Соботович Э. В. (1958к). ДАН СССР, 123, № 3, 424.
- Старик И. Е., Щербаков Д. И., Афанасьев Г. Д., Герлинг Э. К., Комлев Л. В., Покарская Т. Б., Тугаринов А. И., Полевая Н. И. (1958л). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. III, Изд. АН СССР, М., стр. 3.
- Старик И. Е. (1959). Изв. АН СССР, сер. хим., № 6, 955.

- Старик Н. Е., Кузнецов Ю. В., Легин В. К. (1959а). Радиохимия, № 3, 321.
- Старик Н. Е., Кузнецов Ю. В., Николаев Д. С., Легин В. К., Гращенко С. М., Лазарев К. Ф., Колядин Л. Б. (1959б). ДАН СССР, 129, № 5, 1142.
- Старик Н. Е., Лазарев К. Ф. (1959в). Радиохимия, № 1, 60.
- Старик Н. Е., Лазарев К. Ф., Николаев Д. С., Гращенко С. М., Колядин Л. Б., Кузнецов Ю. В. (1959г). ДАН СССР, 129, № 4, 919.
- Старик Н. Е., Меликова О. С. (1959д). Радиохимия, № 2, 196.
- Старик Н. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П. (1959е). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. III, Изд. АН СССР, М., стр. 54.
- Старик Н. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П., Шац М. М., Ловцюс А. В. (1959ж). ДАН СССР, 128, № 4, 688.
- Старик Н. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П., Шац М. М., Ловцюс А. В. (1959з). Радиохимия, № 5, 596.
- Старик Н. Е., Арсланов Х. А., Жарков А. П. (1960). Радиохимия, № 2.
- Старик Н. Е., Барановская Н. В., Жирова В. В., Крылов А. Я., (1960а). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. IV, Изд. АН СССР, М.
- Старик Н. Е., Лазарев К. Ф. (1960г). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. IV, Изд. АН СССР, М.
- Старик Н. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П. (1960ж). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. IV, Изд. АН СССР, М.
- Старик Н. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П., Леонтьев В. Г. (1960з). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. IV, Изд. АН СССР, М.
- Старик Н. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П., Шац М. М., Ловцюс А. В. (1960и). ДАН СССР, т. 164, № 3, 555.
- Старик Н. Е., Соботович Э. В., Шац М. М. (1960к). Методика, вып. XVIII, 88.
- Старик Н. Е., Старик Ф. Е., Петряев Е. П., Лазарев К. Ф., Елизарова А. Н. (1960л). Международный геологический конгресс. XXI сессия. Определение абсолютного возраста дочетвертичных геологических формаций. Изд. АН СССР, М., стр. 15.
- Старик Н. Е., Шамов В. П., Арсланов Х. А., Жарков А. П., Мурашев Г. М. (1961). Радиохимия, вып. 1, т. 3.
- Старик Ф. Е. (1943). Хроматный метод определения свинца. Канд. дисс. Фонды РАН.
- Старик Ф. Е. (1955). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, № 1, Изд. АН СССР, М., стр. 45.
- Стародубцев С. (1949). ЖЭГФ, 19, 603.
- Страхов П. М. (1954). Образование осадков в современных водомах. Изд. АН СССР, М.
- Стриганов А. Л. (1956). УФИ, 58, вып. 3, 365.
- Стронг Д. (1948). Техника физического эксперимента. Изд. ИЛ, М.
- Тиссен М. Ю. (1958). ЖГФ, XXVIII, вып. 7, 1617.
- Токарев А. Н., Щербakov А. В. (1956). Радиогидрогеология. ГИГИ, М.
- Толанский С. (1955). Спектроскопия высокой разрешающей силы. Изд. ИЛ, М.

- Толмачев Ю. М., Филиппов А. Н. (1935). ДАН СССР, 1, 321.
- Толмачев Ю. М., Филиппов А. Н. (1936). Сб. «В. И. Вернадскому — АН СССР», 1, Изд. АН СССР, М., стр. 203.
- Трофимов А. В. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 40.
- Тугаринов А. И. (1956). О многоэтапности формирования рудных залежей. Сб. «Вопр. геохимии и минералогии», Изд. АН СССР, М., стр. 94.
- Тугаринов А. И. (1957а). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. II, Изд. АН СССР, М., стр. 82.
- Тугаринов А. И. (1957б). Геохимические поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, стр. 79.
- Тугаринов А. И., Зыков С. И. (1957). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. II, Изд. АН СССР, М., стр. 28.
- Тугаринов А. И., Орлова Л. П., Зыков С. И., Чупахин М. С. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 204.
- Тугаринов А. И., Зыков С. И., Змеенкова А. В. (1958а). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 64.
- Тугаринов А. И., Зыков С. И., Орлова Л. П. (1958б). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций. Изд. АН СССР, М., стр. 346.
- Фаворская М. А. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 34.
- Ферсман А. Е. (1922). Время. Изд. «Время», Пгр.
- Фесенков В. Г. (1956). Метеоритика, вып. 14.
- Флейшман Д. Г., Шахиджапан Л. Г. (1959). Приборы и техника эксперимента, № 1, 135.
- Хан О. (1947). Прикладная радиохимия. Госхимиздат, М.
- Харитонов Л. Я. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 51.
- Хейс Ф. Н., Арнольд И. Р., Андерсон Е. С. (1955). Мирное использование атомной энергии, 14. Изд. АН СССР, М.
- Херд Д. (1955). Введение в химию гидридов. Изд. ИЛ, М.
- Хитаров Н. И., Арсеньева Р. В., Лебедев Е. Б. (1957). Геохимия, № 5, 380.
- Хлебников Н. С., Меламид А. Г. (1958). Докл. на VIII ежегодном совещании по ядерной спектроскопии, Л.
- Хлопин В. Г. (1925). ДАН СССР, 73.
- Хлопин В. Г. (1926). ДАН СССР (А), 178—180.
- Хлопин В. Г. (1932). Сб. «Природные газы», № 2, ОНТИ, М.—Л.
- Хлопин В. Г., Герлинг Э. К. (1934). Сб. «Природные газы», № 4—5, ОНТИ, М.—Л.
- Хлопин В. Г., Герлинг Э. К., Иоффе Э. М. (1936). Сб. «Природные газы», № 12, ОНТИ, М.—Л.
- Хлопин В. Г. (1938). Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., № 2, 289.
- Хлопин В. Г., Абидов Ш. А. (1941). ДАН СССР, 32, № 9, 637.
- Хлопин В. Г., Герлинг Э. К. (1947). ДАН СССР, 58, 1415.
- Хлопин В. Г., Герлинг Э. К., Барановская Н. В. (1947). Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 597.

- Хлопин В. Г., Герлинг Э. К. (1948). ДАН СССР, 61, № 2, 297.
- Хлопин В. Г. (1949). ДАН СССР, 69, № 6, 825.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. И. (1956). Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 74.
- Цейтлин С. Г. (1959). Тр. Инст. геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 28, стр. 148.
- Чердынцев В. В., Козак Л. В. (1949). ДАН СССР, 69, № 6, 829.
- Чердынцев В. В. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 92.
- Чердынцев В. В., Гайдина Э. П. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 157.
- Чердынцев В. В., Мешков В. И. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 69.
- Чердынцев В. В., Козак Л. В., Строева М. В. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 55.
- Чердынцев В. В. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 175.
- Чердынцев В. В. (1956а). Распространенность химических элементов. ГИТГЛ, М.
- Чердынцев В. В. (1956б). Сов. археология, 25, 64.
- Чердынцев В. В., Исабаев Е. А. (1957а). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 214.
- Чердынцев В. В., Шмопин Л. И., Страшников Н. С., Асанова О. Л., (1957б). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. II, Изд. АН СССР, М., стр. 41.
- Черепенников А. А. (1945). Газоносность Верхнекамского (Соликамского) месторождения калийных солей. Докт. дисс., Фонды РИАН.
- Шмидт О. Ю. (1944). ДАН СССР, 45, № 6, 245.
- Шмидт О. Ю. (1945). ДАН СССР, 46, № 9, 392.
- Шмидт О. Ю. (1950). Четыре лекции о теории происхождения Земли. Изд. АН СССР, М.
- Шмидт О. Ю. (1951). Тр. I совещ. по вопросам космогонии, Изд. АН СССР, М.
- Шмониц Л. И., Чердынцев В. В., Тансеева Г. Г., Кашкаров Л. Л. (1955). Бюлл. Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, вып. I, Изд. АН СССР, М., стр. 64.
- Шуклюков Ю. А. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 289.
- Шуклюков Ю. А. (1959). Содержание и изотопный состав некоторых продуктов деления урана в минералах. Канд. дисс., фонды Лабор. геол. докембрия АН СССР, Л.
- Шуркин К. А. (1955). Тр. III сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 38.
- Щербаков Д. И. (1952). Природа, № 7, 90.
- Щербаков Д. И., Левицкий О. Д. (1954). Тр. I сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 203.
- Щербаков Д. И. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций. Изд. АН СССР, М., стр. 14.
- Яцмирский К. Б., Каширина Ф. Д. (1952). Зав. лаб., № 1, 37.

- Яценко М. Л., Афанасьева Я. И., Овчинникова Г. В. (1957). Тр. IV сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 270.
- Яценко М. Л., Овчинникова Г. В., Афанасьева Л. И. (1958). Тр. V сессии Ком. по опр. абс. возр. геол. формаций, Изд. АН СССР, М., стр. 296.
- Ahrens L. H. (1946). *Nature*, 157, 269.
- Ahrens L. H. (1947a). *Amer. Miner.*, 32, 44.
- Ahrens L. H. (1947b). *Nature*, 160, 874.
- Ahrens L. H. (1948a). *Mineral. Mag.*, 28, 277.
- Ahrens L. H. (1948b). *Phys. Rev.*, 74, 74.
- Ahrens L. H., Evans R. D., (1948). *Phys. Rev.*, 74, 279.
- Ahrens L. H. (1949). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 60, 217.
- Ahrens L. H. (1950). Exhibit B. Report to Committee on the measurement to geologic time. Natl. Res. Council, U. S., Washington, D. C., p. 29.
- Ahrens L. H., Gorfinkle L. G. (1950). *Nature*, 166, 149.
- Ahrens L. H., Whiting F. H. (1950). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 61, 1439.
- Ahrens L. H. (1951). *Geochim. et cosmochim. acta*, 1, 312.
- Ahrens L. H., McGregor A. M. (1951). *Science*, 114, № 2951, 64.
- Ahrens L. H. (1952). *Trans. Amer. Geophys. Union*, 33, № 2, 193.
- Ahrens L. H., Pinson W. H., Kearns M. M. (1952). *Geochim. et cosmochim. acta*, 2, 229.
- Ahrens L. H. (1954a). *Nature*, 174, 811.
- Ahrens L. H. (1954b). *Geochim. et cosmochim. acta*, 5, № 2, 49.
- Ahrens L. H. (1955a). *Geochim. et cosmochim. acta*, 7, 5/6, 294.
- Ahrens L. H. (1955b). *Geol. Soc. Amer.*, Spec. paper, 62, 155.
- Ahrens L. H. (1955c). *Geochim. et cosmochim. acta*, 8, 1/2, 1.
- Ahrens L. H. (1955d). *Geochim. et cosmochim. acta*, 8, 5/6, 299.
- Alburger D. E. (1949). *Phys. Rev.*, 75, 1442.
- Aldrich L. T., Nier A. O. (1948). *Phys. Rev.*, 74, 876.
- Aldrich L. T., Doak J. B., Davis G. L. (1952). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 63, 1230.
- Aldrich L. T., Doak J. B., Davis G. L. (1953a). *Amer. J. Sci.*, 251, 377.
- Aldrich L. T., Herzog L. F., Doak J. B., Davis G. L. (1953b). *Trans. Amer. Geophys. Union*, 34, 457.
- Aldrich L. T., Herzog L. F., Holyk W. K., Whiting F. B., Ahrens L. H. (1953c). *Phys. Rev.*, 89, 631.
- Aldrich L. T., Herzog L. F. (1955). *Trans. Amer. Geophys. Union*, 36, № 5, 875.
- Aldrich L. T. (1956). *Science*, 123, 3203, p. 871.
- Aldrich L. T., Davis G. L., Tilton G. R., Wetherill G. W. (1956a). *J. Geophys. Res.*, 61, № 2, 215.
- Aldrich L. T., Wetherill G. W., Davis G. L., Tilton G. R. (1956b). *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. 11, 1, p. 31.
- Aldrich L. T., Wetherill G. W., Tilton G. R., Davis G. R. (1956c). *Phys. Rev.*, 103, 1045.
- Aldrich L. T., Wetherill G. W., Davis G. L. (1957). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 68, 655.
- Aldrich L. T., Wetherill G. W. (1958). *Amer. Rev. Nucl. Sci.*, 8, 257.

- Aldrich L. T., Wetherill G. W., Davis G. L., Tilton G. R. (1958). *Trans. Amer. Geophys. Union.*, 39, 1124.
- Allan D. W., Farquhar R. M., Russell R. D. (1953). *Science*, 118, 486.
- Allan D. W. (1954). M. A. Thesis University of Toronto, Canada.
- Allan D. W., Jacob J. A. (1956). *Geochim. et cosmochim. acta*, 9, 256.
- Allen E. T., Pool M. L., Kurbatov J. D., Quill L. L. (1941). *Phys. Rev.*, 60, 155.
- Alpher R. A., Hermann R. C. (1951). *Phys. Rev.*, 84, 1111.
- Alter C. M., McColley E. S. (1942). *Ann. Mineral*, 27, № 3, 213.
- Anderson E. C., Libby W. F., Weinhouse S., Reid A. F., Kirshenbaum A. D., Grosse A. V. (1947a). *Science*, 105, 576.
- Anderson E. C., Libby W. F., Weinhouse S., Reid A. F., Kirshenbaum A. D., Grosse A. V. (1947b). *Phys. Rev.*, 72, 931.
- Anderson E. C., Libby W. F. (1951). *Phys. Rev.*, 81, 64.
- Andrew T., Gentry C. (1957). *Analyst*, 82, 372.
- Armstrong W. D., Schubert J. (1947). *Science*, 106, 403.
- Arnold J. R. (1954). *Science*, 119, 155.
- Arnold J. R. (1956). *Science*, 124, № 3222, 584.
- Arnold J. R., Anderson E. C. (1957). *Tellus*, 9, 28.
- Arnold J. R. (1958). *Liquid scintillation counting*, p. 129, Pergamon Press.
- Arrhenius G., Kjellberg G., Libby W. F. (1951). *Tellus*, 3, 222.
- Aston F. W., Thompson F. G. (1921). *Philos. Mag.*, 422, 436.
- Aston F. W. (1927). *Nature*, 120, 224.
- Aston F. W. (1929). *Nature*, 123, 313.
- Aston F. W. (1933). *Proc. Roy. Soc.*, A140, 535.
- Audric B. N., Long J. V. P. (1954). *Nature*, 173, 992.
- Ayres G. H., Wells W. N. (1950). *Analyt. Chem.*, 22, 317.
- Baadsgaard H., Folinsbee R. E., Lipson J. (1959). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, № 12, p. 2, 1564.
- Backenstoss G., Goebel K. (1950). *Z. Naturforsch.*, 10a, 920.
- Bähnisch J., Huster E., Walcher W. (1952). *Naturwiss.*, 39, 379.
- Bähnisch J. (1955). *Z. Phys.*, 142, 565.
- Barendsen S. W. (1957). *Rev. Scient. Instrum.*, 28, 430.
- Barnard G. R. (1953). *Modern mass spectroscopy*. The Inst. of Phys. London, 326.
- Barnard J. A. (1957). *J. Scient. Instrum.*, 34, № 12, 511.
- Bate G. L., Gilletty H. J., Kulp J. L. (1952). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 63, 1233.
- Bate G. L., Huizenga J. R., Potratz H. A. (1957). *Science*, 126, 612.
- Baudisch O., Brewer A. K. (1939). *Amer. J. Sci.*, 237, 811.
- Bayer C. A. (1947). *Phys. Rev.*, 72, 354.
- Bayer C. A. (1948). *Phys. Rev.*, 77, 225.
- Beers R. F., Goodman G. (1944). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 55, 1220.

- Beeston J. M., Lewis J. R. (1953). *Analyt. Chem.*, 25, 651.
- Begemann F., Buttler H., Houtermans F. G., Isaak N., Picciotto E. (1952). *Bull. du Centre de Phys. nucleaire de l'univ. lib. de Bruxelles*, № 37.
- Begemann F., Geiss J., Hess D. C. (1957). *Phys. Rev.*, 107, № 2, 540.
- Begemann F., Eberhardt P., Hess D. C. (1959). *Z. Naturforsch.*, 14a, 500.
- Bell C. S., Hayes F. N. (1958). *Liquid scintillation counting*. Pergamon Press.
- Bell P. R., Cossidi J. M. (1950). *Phys. Rev.*, 77, № 3, 409.
- Bell P. R., Weaver B., Cossidi J. M. (1950). *Phys. Rev.*, 77, № 3, p. 399.
- Bennet W. R. (1931). *Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.*, 66, 372.
- Berggren T. (1940). *Geol. fören. i Stockholm förhandl.*, 62, 182.
- Bernert T. (1951). *Mitt. Rad. Inst., Wien*, № 483, 100.
- Biltz W., Marcus F. (1939). *Z. anorgan. Chem.*, 81, 369.
- Biltz W., Müller H. (1937). *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 163.
- Birch F. (1951). *J. Geophys. Res.*, 56, № 1, 107.
- Bleuler E., Gabriel M. (1947). *Helv. phys. acta*, 20, 67.
- Boato C., Careri G., Santangelo M. (1952). *Nuovo Cimento*, 9, № 1, 44.
- Boltwood B. B. (1907). *Amer. J. Sci.*, 23, 77.
- Boltwood B. B. (1908). *Amer. J. Sci.*, 25, 269.
- Borst L. B., Floyd J. J. (1948). *Phys. Rev.*, 74, 989.
- Borst L. B., Floyd J. J. (1949). *Phys. Rev.*, 75, 1106.
- Bouissières G., Ferradini C. (1950). *Analyt. chim. acta*, 4, 610.
- Boyd G. E., Larson Q. V. (1956). *J. Phys. Chem.*, 60, 707.
- Bramley A., Brewer A. K. (1938). *Phys. Rev.*, 53, 502.
- Brannon H. R., Taggart M. S., Williams M. (1955). *Rev. Scient. Instrum.*, 26, 269.
- Brawn G. (1913). *Meereskunde, Sammlung Volkstümlicher Vorträge*, 7, 7, 11.
- Brewer A. K. (1935). *Phys. Rev.*, 48, № 8, 640.
- Brewer A. K., Baudisch O. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1578.
- Brewer A. K. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1597.
- Brody J. K., Fred M., Tomkins F. L. (1957). *Spectr. acta*, VIII, 6, 329.
- Broecker W. S., Kulp T. L. (1956). *Amer. Antiquity*, 22, 1, 1.
- Broecker W. S., Olson E. A., Bird J. (1959). *Nature*, 183, 1582.
- Broecker W. S., Walton A. (1959). *Science*, 130, 309.
- Brotz, Raff P. (1951). *Z. analyt. Chem.*, 134, 4.
- Brown II. (1947). *Phys. Rev.*, 72, 348.
- Brown H., Goldberg E. (1949). *Phys. Rev.*, 76, 1260.
- Bullard E. C. (1942). *Monthly notices roy. Astron. Soc., Geophys. Suppl.*, 5, 41.
- Bullard E. C., Stanley J. P. (1949). *Veröff. Finnisch. Geodät. Inst.*, № 36, 33—40.
- Bullwinkell H. J., Fairbairn H. W., Pinson W. H., Hurley P. M. (1958). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 69, 1543.
- Burbidge E. M., Burbidge G. R., Fowler W. A., Hayle F. (1957). *Rev. Mod. Phys.*, 29, 547.

- Burbidge H., Patterson C. (1948). *J. Geol.*, 56, 85.  
Burch P. R. J. (1953). *Nature*, 172, 361.  
Burke W. H., Meinschein W. G. (1955). *Rev. Scient. Instrum.*, 26, 1137.  
Burker H. (1953). *Nature*, 172, 631.  
Burling R. L. (1951). *Phys. Rev.*, 84, 839.  
Burling R. L. (1952). *Nucleonics*, 10, № 5, 30.  
Campbell N. R., Wood A. (1906). *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 14, 15.  
Cannon R. S. (1950). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 61, 1448.  
Carr D. R., Damon P. E., Broecker W. S., Kulp J. L. (1955). *Proc. Subcomm. on nuclear geophys. Penn. State Conference*, 109.  
Carr D. R., Kulp J. L. (1955). *Rev. Scient. Instrum.*, 26, 379.  
Carr D. R., Kulp J. L. (1957). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 68, № 6, 763.  
Chackett K. F. (1951). *Phys. Rev.*, 81, 1057.  
Chamberlain O., Farwood G., Jungerman J., Segre F., Wiegand C. (1952). *Phys. Rev.*, 86, 21.  
Chapmann R. W., Gottfried D., Waring C. L. (1955). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 66, 607.  
Chase R. L., Higinbotham W. A. (1952). *Rev. Scient. Instrum.*, 23, № 1, 34.  
Chandhury P. K., Sen. (1942). *Proc. Nat. Inst. Sci. India*, 8, 45.  
Chow T. J., Patterson C. (1959). *Geochim. et cosmochim. acta*, 17, 21.  
Cimmerman Ch., Ariel M. (1956). *Anal. chim. acta*, 3, 15, 201.  
Clarke F. W. (1924). *The data of geochemistry*, Wash. U. S. Geol. Survey Bull., 770.  
Collins C. B., Farquhar R. M., Russell R. D. (1952a). *Phys. Rev.*, 88, 1275.  
Collins C. B., Lang A., Robinson S. C., Farquhar R. M. (1952b). *Proc. Geol. Assoc. Canada*, 5, 15.  
Collins C. B., Russell R. D., Farquhar R. M. (1953). *Canad. J. Phys.*, 31, 402.  
Collins C. B., Farquhar R. M., Russell R. D. (1954). *Geol. Soc. Amer.*, 65, 1.  
Colon J. B. A. (1954). *Geol. et Min. Res.*, 4, 189.  
Cormier R. F., Herzog L. F., Pinson W. H. (1956). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 67, 1681.  
Cotton H. (1926). *Amer. J. Sci.*, (5), 12, 41.  
Craig H. (1953). *Geochim. et cosmochim. acta*, 3, 53.  
Craig H. (1957). *Tellus*, 9, 1.  
Crathorn A. R. (1953). *Nature*, 172, 632.  
Crooker A. M. (1936). *Canad. J. Research.*, Sec. A, 14, 115.  
Crow C. (1958). *Nature*, 182, 470.  
Curran S. C. (1952). *Atomics*, 3, 1.  
Curran S. C., Dixon D., Wilson H. W. (1952). *Philos. Mag.*, 43, 82.  
Currie L. A., Libby W. E., Wolfgang R. L. (1956). *Phys. Rev.*, 101, 1557.  
Curtis G. H., Evernden J. F., Lipson J. (1958). *Geol. Surv. Bull.*, 1086-D.  
Curtis G. H., Reynolds J. H. (1958). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 69, 2, 151.

- Damon P. E. (1953). Trans. Amer. Geophys. Union, 34, 906.  
Damon P. E. (1954). Trans. Amer. Geophys. Union, 35, 631.  
Damon P. E., Kulp J. L. (1957). Amer. J. Sci., 255, № 10.  
Damon P. E., Kulp J. L. (1958). Amer. Miner. 43, 433.  
Davis C. W. (1926). Amer. J. Sci. (5), 5, 201.  
Davis G. L. (1950). Amer. J. Sci., 248, 2, 107.  
Davis G. L., Aldrich L. T. (1953). Bull. Geol. Soc. Amer., 64, 379.  
Davis G. L., Wetherill G. W., Tilton G. R., Hopson C. A. (1958). Bull. Geol. Soc. Amer., 69, 1550.  
De la ney C. F. G. (1951). Phys. Rev., 81, 158.  
Demay A. (1953). C. r., 237, 48.  
Dempster A. (1935). Nature, 136, 180.  
Dempster A. (1936). Nature, 138, 120.  
Deutsch S., Hirschberg D., Picciotto E. (1955). Experimentia, II, fasc. 5, p. 172.  
Deutsch S. (1957). Geol. en Mijnbouw, 19, № 10, 398.  
Deutsch S., Kipper P., Picciotto E. (1957). Nuovo Cimento, 6, № 4, 796.  
Deutsch S., Longinelli A. (1959). Experimentia, 15, fasc. 1, 8.  
Devaputra D., Thompson R. J., Utterback C. L. (1932). J. Conseil intern. i exploration mer., VII, № 2.  
De Vries H., Barendsen G. (1952). Physica, 18, 652.  
De Vries H., Barendsen G. (1953). Physica, 19, 987.  
De Vries H. (1956). Nucl. Phys., 1, 477.  
De Vries H. (1957a). Appl. Sci. Res., B 6, 461.  
De Vries H. (1957b). Nucl. Phys., 3, 65.  
De Vries H. (1958). Science, 128, 250.  
Dibeller V. H., Mohler F. L. (1951). J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 337.  
Dixon D., McNair A. (1954). Philos. Mag., 45, 1099.  
Dubey V. S., Holmes A. (1929). Nature, 123, 794.  
Dubey V. S. (1930). Nature, 126, 807.  
Dyrssen D. (1950). Svensk, kem. tidskr., 62, 153.  
Eberhardt P., Geiss J., Houtermans F. G. (1955a). Helv. phys. acta, 28, № 4, 339.  
Eberhardt P., Geiss J., Houtermans F. G. (1955b). Z. Phys., 141, 91.  
Ebert K. H., Wänke H. (1957). Z. Naturforsch., 12a, 766.  
Eckelman W., Kulp J. L. (1956). Bull. Geol. Soc. Amer., 67, 35.  
Edwards G., Urey H. C. (1955). Geochim. et cosmochim. acta, 7, № 3/4, 154.  
Ehrenberg H. F. (1953). Z. Phys., 134, 317.  
Eklund S. (1946). Arkiv mat. astron., Fysik, 33a, № 14.  
Ellsworth H. V. (1925). Amer. J. Sci., 9, 127.  
Ellsworth H. V. (1930). Amer. Miner., 15, № 10, 455.  
Ellsworth H. V. (1932). Geol. Sur. of Canada. Econom. Geol. Ser., 11, 272.  
Endt P. M., Kluyver J. C. (1955). Rev. Mod. Phys., 26, 95.  
Ericson R. L., Ewing H., Heczen F. (1952). Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 36, 489.  
Evans R. D., Kip A. F., Moberg E. G. (1938). Amer. J. Sci., 36, 241.  
Evans R. D., Goodman C., Keevil N. B., Lane A. C., Urry W. D. (1939). Phys. Rev., 55, 931.

- Evans R. D. (1940). Introduction to atomia nucleus. Massachusetts Institut of Technology, Class Notes.
- Evans R. D., Goodman C. (1941). Bull. Geol. Soc. Amer., 52, 459.
- Eve A. S. (1909). Philos. Mag., 18, 102.
- Evernden J. F., Kistler R., Curtis G. H. (1959). Bull. Geol. Soc. Amer., 70, 12, p. 2, 1718.
- Ewald H., Hinterberger H. (1953). Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 288.
- Ewald H., Garbe S., Ney R. (1956). Z. Naturforsch., 11a, 521.
- Fairbairn H. W., Hurley P. M. (1957). Trans. Amer. Geophys. Union, 38, № 1, 99.
- Faltings V. (1952). Naturwiss., 39, 378.
- Farquhar R. M. (1954). Proc. Conf. Nuclear. Procedures in Geol. seft., Williams Boy Wise, p. 4.
- Farquhar R. M., Russell R. D. (1957). Trans. Amer. Geophys. Union, 38, N 4, 552.
- Farragyi Mme H., Berthelot A. (1951). Compt. rend., 232, 2093.
- Farrar R. L., Cady G. H. (1949). Amer. Chem. Soc., 71, № 2, 742.
- Faul H. (1954). Nuclear Geology. N. Y.
- Faust W. R. (1950). Phys. Rev., 78, 624.
- Fenner C. N. (1928). Amer. J. Sci., 16, 369.
- Fergusson J. J. (1955). Nucleonics, 13, 18.
- Fireman E. L. (1953). Phys. Rev., 91, № 4, 922.
- Fireman E. L. (1955). Phys. Rev., 1303.
- Fireman G. L., Schwarzer D. (1957). Geochim. et cosmochim. acta, 11, 4, 252.
- Fischer S. A., Meloche V. W. (1952). Analyt. Chem, 24, 1100.
- Fleming E. H., Ghiorso A., Cunningham B. A. (1951). Phys. Rev., 82, 967.
- Fleming W. H., Thode H. (1953). Phys., Rev., 92, 378.
- Flinta J., Eklund E. (1954). Arkiv fys., 7, 401.
- Floyd J. J., Borst B. L. (1949). Phys. Rev., 75, 1106.
- Flugge S., Zimmens K. (1939). Z. phys. Chem., (B) 42, 179.
- Folinsbee R. E., Lipson J. J., Reynolds J. H. (1956). Geochim. et cosmochim. acta, 10, № 1/2, 60.
- Forsyth W. I. C. (1947). J. Agric. Sci., 37, 132.
- Föyn E. (1938). Skrifter Norske Videnskaps Akad. Oslo, 1, Nat. Naturw., kl. № 4.
- Föyn E., Karlik B., Pettersson H., Rona E. (1939). Nature, 143, 276.
- Franchetti S., Giovanozzi M. (1948). Phys. Rev., 74, 102.
- Fritze K., Strassman F. (1956). Z. Naturforsch., 11a, 277.
- Furmann N. H., Mason W. B., Pekola J. S. (1949). Analyt. Chem., 21, 1325.
- Furry N. H. (1948). Phys. Rev., 73, 1264.
- Garner C. S., Bonner N. A., Seaborg G. (1948). J. Amer. Chem. Soc., 70, 3453.
- Gast P. W. (1955). Bull. Geol. Soc. Amer., 66, 1449.
- Gast P. W. (1956a). Bull. Geol. Soc. Amer., 67, 1698.
- Gast P. W. (1956b). Bull. Geol. Soc. Amer., 67, 1814.
- Gast P. W., Long L. E. (1957). Bull. Geol. Soc. Amer., 68, 1732.
- Gast P. W., Kulp J. L., Long L. E. (1958). Trans. Amer. Geophys. Union, 39, № 2.

- Geilmann W., Weibke F. (1931). Z. anorgan. Chem., 195, 289.  
Geilmann W., Wrigge F. W., Weibke F. (1932). Z. anorgan. Chem., 208, 217.  
Geilmann W., Lange G., Barttlingck H. (1945—1948). Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. Abt. A., H. 1—4, p. 3.  
Geilmann W., Bode H. (1948). Z. analyt. Chem., 128, 489.  
Geilmann W., Neeb R. (1956). Z. analyt. Chem., 151, 401.  
Geilmann W., Neeb R. (1957). Z. analyt. Chem., 156, 411.  
Geiss J., Hess D. (1958). Astrophys. J., 127, № 1, 224.  
Gentner W., Präg R., Smits F. (1953). Geochim. et cosmochim. acta, 4, № 1/2, 11.  
Gentner W., Goebel K., Präg R. (1954). Geochim. et cosmochim. acta, 5, № 3, 124.  
Gentner W., Trendelenburg E. A. (1954). Geochim. et cosmochim. acta, 6, № 5/6, 209.  
Gentner W., Kley W. (1957). Geochim. et cosmochim. acta, 12, № 4, 323.  
Gentner W., Zähringer J. (1957). Geochim. et cosmochim. acta, 11, № 1/2, 60.  
Gentner W., Kley W. (1958). Geochim. et cosmochim. acta, 14, № 1/2, 98.  
Geyer R. (1950). Z. anorgan. allgem. Chem., 263, 47.  
Gilletty B. J., Kulp J. L. (1955). Amer. Miner., 40, 481.  
Gleditsch E., Quiller B. (1932). Philos. Mag., 14, 233.  
Gleditsch E., Bakken R. (1937). Microchim. acta, 1, 83.  
Gleditsch E., Graf T. (1947). Phys. Rev., 72, 641.  
Goel P. S., Kharkar D. P., Narsappaya N., Peters B., Natirajam V. (1957). Deep-Sea Res., 4, № 3, 202.  
Goldberg E. D., Brown H. (1950). Analyt. Chem., 22, 308.  
Goldberg E. D., Picciotto E. (1955). Science, 121, № 3147, 613.  
Goldich S. S., Baadsgaard H., Nier A. O. (1957). Trans. Amer. Geophys. Union, 38, № 4, 535.  
Goldschmidt V. M. (1922). Naturwiss., 10, 918.  
Goldschmidt V. M., Thomassen L. (1923). Videus Skrift, Mat., Natur. Kl., № 2.  
Goldschmidt V. M. (1924). Beitr., Kryst. Mineral., 2, 148.  
Goldschmidt V. M. (1930). Naturwiss., 18, 199.  
Goldschmidt V. M., Peters C. (1931). Gesellschaft Wiss. Göttingen Nachr., math.-phys. Kl., S. 271.  
Goldschmidt V. M. (1937). Skrifter Norske Vidensk-Akad. Oslo, 1, Mat. Naturw. Kl., № 4.  
Goldschmidt V. M. (1942). Phys. Verhandl., 3, 179.  
Goldschmidt V. M. (1954). Geochemistry, Clarendon Press, Oxford.  
Good M. L. (1951). Phys. Rev., 83, 1054.  
Goodman C., Evans R., Hurley P. (1941). Phys. Rev., 59, 920.  
Graf T. (1947). Phys. Rev., 72, 640.  
Graf T. (1948). Phys. Rev., 74, 831.  
Graf T. (1950). Phys. Rev., 79, 1014.  
Graf T. (1951). Arkiv Fysic, 3, № 13, 171.  
Graton L. C. (1938). Econ. Geol., 33, 251.  
Gray L. H., Tarrant G. T. (1934). Proc. Roy. Soc., 143, 681.  
Gray S. A. (1909). Proc. Roy. Soc., 82, 301.  
Groth W. (1950). Z. Electrochem., 54, 5.  
Grüner J. W. (1935). Am. Miner., 20, 699.

- Gudden B. (1919). Pleochroitische Höfe. Diss., Göttingen.
- Guldner W. G., Beach A. L. (1950). *Analyt. Chem.*, 22, 366.
- Gutenberg B. (1939). The internal constitution of the Earth. N. Y.
- Hahn O., Rothenbach M. (1919). *Phys. Z.*, 20, 194.
- Hahn O., Biltz M. (1927). *Z. phys. Chem. (B)*, 126, 342.
- Hahn O., Strassman F., Walling E. (1937). *Naturwiss.*, 25, 189.
- Hahn O., Walling E. (1938). *Z. anorgan. allgem. Chem.*, 236, 78.
- Haigh C. P. (1958). *Nuclear Power*, 3, 585.
- Hamagushi H., Reed G. W., Turkevich A. (1957). *Geochim. et cosmochim. acta*, 12, 337.
- Hamberg A. (1914). *Geol. fören. i Stockholm förhandl.*, 36, 31.
- Haring A., De Vries A. E., De Vries H. (1958). *Science*, 128, 72.
- Haxel O., Houtermans F., Kemmerich M. (1948). *Phys. Rev.*, 74, 1886.
- Hayase J. (1954). *Amer. Mineralogist*, 39, № 9—10, 761.
- Hayden M., Kopfermann H. (1938). *Z. Phys.*, 108, 232.
- Hayes F. N., Hiebert R. D., Schuch R. L. (1952). *Science*, 116, 140.
- Hayes F. N., Rogers B. S., Sanders P. C. (1955). *Nucleonics*, 13, 46.
- Hayes F. N. (1956). *Int. Journ. Appl. Rad. Isotopes*, 1, 46.
- Hayes F. N., Rogers P. S., Langham W. H. (1956). *Nucleonics*, 14, 48.
- Headridge J. (1958). *Analyst*, 83, 690.
- Hecht F. (1934). *Amer. J. Sci.*, 27, 321.
- Hèe A. (1948). *Compt. rend.*, 227, 356.
- Heiss J., Hirst B., Sighner P., Herr W., Merz E. (1958). *Helv. phys. acta*, 31, 324.
- Hemmendinger A., Smyth W. R. (1937). *Phys. Rev.*, 51, 1052.
- Henderson G. H. (1934). *Proc. Roy. Soc.*, A145, № 855, 591.
- Henderson G. H., Bateson S. (1934). *Proc. Roy. Soc.*, A145, № 855, 565.
- Henderson G. H., Turnbull L. G. (1934). *Proc. Roy. Soc.*, A145, № 855, 586.
- Henderson G. H., Sparks F. W. (1939). *Proc. Roy. Soc.*, A173, № 953, 238.
- Henderson G. H. (1947). *Phys. Rev.*, 72, 323.
- Hermann R. (1956). *Flammen Fotometrie*. Berlin.
- Herr W., Merz E. (1956). *Angew. Chemie*, 68, 496.
- Herr W., Drayer R. (1957). *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 293, H. 1—2, 1.
- Herr W., Merz E. (1958). *Z. Naturforsch.*, 13a, 231.
- Herrnegger E., Karlik B. (1935). *Sitz. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt.*, 11a, 144, 217.
- Herzog L. F., Aldrich L. T., Holyk W. K., Whiting F. B., Ahrens L. H. (1953). *Trans. Amer. Geophys. Union*, 34, 461.
- Herzog L. F. (1954). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 65, 1395.
- Herzog L. F., Pinson W. H. (1955). *Geochim. et cosmochim. acta*, 8, 295.
- Herzog L. F., Pinson W. H. (1956). *Amer. J. Sci.*, 254, 555.
- Hess D. C., Roll J. D. (1948). *Phys. Rev.*, 73, 592.
- Hess D. C., Brown H., Inghram M., Patterson C., Tilton G. (1955). Mass spectroscopy in physics research measurement of trace quantities of U and Pb in minerals and meteorites. N. Y.

- Hevesy G., Longstrup M. (1928). *Z. anorgan. allgem. Chem.*, **171**, 1.
- Hevesy G., Hobby R. (1931). *Nature*, **128**, 1038.
- Hevesy G. (1932). *Forsch. d. Miner., Kristallogr. u. Petrogr.*, **16**, 147.
- Hevesy G., Hobby R. (1932). *Z. f. anal. Chem.*, **81**, 1.
- Hewett D. F., Glass G. J. (1953). *Amer. Miner.*, **31**, № 11—12.
- Heyrovský J. (1935). *Nature*, **136**, 870.
- Hibbitts G. O., Cooper S. S. (1951). *Analyt. Chem.*, **26**, 1119.
- Hillebrand W. F. (1893). *Z. anorgan. Chem.*, **3**, 243.
- Hinterberger H., Herr W., Voshage H. (1954). *Phys. Rev.*, **95**, 1690.
- Hirzel O., Wäffler H. (1946). *Helv. phys. acta*, **19**, 216.
- Hirzel O., Wäffler H. (1948). *Phys. Rev.*, **74**, № 11, 1553.
- Hiskey C. F., Meloche V. W. (1940). *Industr. and Engns. Chem.*, **12**, 503.
- Holland H. D., Kulp J. L. (1950). *Science*, **111**, 312.
- Holland H. D. (1954). *Nuclear Geology*. Edit. G. Faul, N. Y.
- Holland H. D., Kulp J. L. (1954). *Geochim. et cosmochim. acta*, № 5, 214.
- Holland H. D., Gottfried D. (1955). *Acta crystallogr.*, **8**, 291.
- Holmes A., Lawson R. (1926). *Philos. Mag.*, (7), **2**, 1218.
- Holmes A. (1931). *Nat. Research. Council (US) Bull.*, **80**, 424.
- Holmes A. (1932). *Geol. Mag.*, **69**, 544.
- Holmes A., Paneth F. (1936). *Proc. Roy. Soc., A* **154**, № 882, 385.
- Holmes A. (1937). *Econ. Geol.*, **32**, 763.
- Holmes A. (1938). *Econ. Geol.*, **33**, 829.
- Holmes A. (1946a). *Nature*, **157**, 680.
- Holmes A. (1946b). *Quart. Journ. Geol. Soc., London*, **102**, 440.
- Holmes A. (1947a). *Nature*, **159**, № 4030, 127.
- Holmes A. (1947b). *Nature*, **163**, 453.
- Holmes A. (1947c). *Trans. Geol. Soc., Glasgow*, **21**, 117, 145.
- Holmes A. (1948a). *Rep. of the Comm. on the measur. of geol. time*. Repts 1347—48, Exhibit A., p. 16—20, Edinburg.
- Holmes A. (1948b). *Proc. Roy. Soc.*, **B63**, 115.
- Holmes A., Smalies A. (1948). *Trans. Edinburg Geol. Soc.*, **14**, 176.
- Holmes A. (1949). *Geol. Mag.*, **86**, № 5, 288.
- Holmes A. (1950). *Amer. J. Sci.*, **248**, 81.
- Holmes A., Leland W. T., Nier A. O. (1950). *Amer. Miner.*, **35**, 19.
- Holmes A. (1954). *Nature*, **173**, 612.
- Holmes A., Besairie H. (1954). *Compt. rend.*, **238**, 758.
- Holmes A. (1955). *Proc. Geol. Assoc. Canada*, **7**, 81.
- Holmes A. (1960). *Trans. Edinb. Geol. Soc.*, **17**, p. 3, 183.
- Horstmann E. L. (1957). *Geochim. et cosmochim. acta*, **12**, № 1, p. 1.
- Houtermans F. G. (1946). *Naturwiss.*, **33**, 185.
- Houtermans F. G. (1947). *Z. Naturforsch.*, **2a**, 322.
- Houtermans F. G., Haxel O., Heintz J. (1950). *Z. phys. Chem.*, **128**, 657.
- Houtermans F. G. (1951a). *Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., Abt. II*, 123.
- Houtermans F. G. (1951b). *Naturwiss.*, **38**, 132.
- Houtermans F. G. (1953). *Nuovo cimento*, **10**, 1623.
- Houtermans F. G. (1957). *Naturwiss.*, **H. 6**, 44, 157.
- Houtermans F. G., Oeschger H. (1958). *Helv. phys. acta*, **31**, № 2, 117.
- Huntley H. E. (1948). *Nature*, **161**, 356.

- Hurd L. C. (1936). *Industr. Engng Chem.*, 8, 11.  
Hurd L. C., Babler B. J. (1936). *Industr. Engng Chem.*, 8, 112.  
Hurley P. M., Goodman C. (1941). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 52, 545.  
Hurley P., Goodman C. (1943). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 54, 305.  
Hurley P. M. (1950). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 61, 1-7.  
Hurley P. M. (1952). *Trans. Amer. Geophys. Union.*, 33, 174.  
Hurley P. M., Fairbairn H. W. (1952). *J. Appl. Phys.* 23, 1408.  
Hurley P. M., Fairbairn H. W. (1953). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 64, 659.  
Hurley P. M. (1954). *Nuclear geology*, Edit. G. Faul, N. Y.  
Hurley P. M., Pinson W. H., Fairbairn H. W., Cormier R. F. (1957). *Trans. Amer. Geophys. Union*, 38, 396.  
Hurley P. M., Boucot A. J., Albee A. L., Faul H., Pinson W. H., Fairbairn H. W. (1959). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, 917.  
Hutton C. O. (1947). *Amer. J. Sci.*, 245, № 3, 154.  
Inghram M. G. (1948). *Modern Mass Spectroscopy. Advances in Electronics*, Acad. Press, N. Y., 1, 219.  
Inghram M. G., Brown H., Patterson C., Hess D. C. (1950). *Phys. Rev.*, 80, № 5, 916.  
Inghram M. G. (1954). *Annual Rev. Nucl. Sci.*, 4, 81.  
International radium standards. *Commission Rev. Mod. Phys.* (1931), 3, 427.  
Isaac N., Picciotto E. (1953). *Nature*, 171, № 4256, 742.  
Jacobs J. A. (1953). *Nature*, 171, 835.  
Jedrzejski C. R. (1928). *Compt. rend.*, 186, 135.  
Jeffrey P. M. (1956). *Geochim. et cosmochim. acta*, 10, № 3.  
Jeffreys H. (1948). *Nature*, 162, 822.  
Jeffreys H. (1949). *Nature*, 164, 1046.  
Jeffreys H. (1952). *The Earth*. Cambridge Univ. Press.  
Joly J. (1908a). *Philos. Mag.*, 16, 190.  
Joly J. (1908b). *Philos. Mag.*, 15, 385.  
Joly J., Rutherford E. (1913). *Philos. Mag.*, 25, 644.  
Kahn B., Lyon W. S. (1953). *Phys. Rev.*, 91, № 5, 1212.  
Kalmann S. (1951). *Anal. Chem.*, 23, № 9, 1291.  
Keevil N. B. (1938a). *Trans. Roy. Soc. Can., sec. IV*, 32, 123.  
Keevil N. B. (1938b). *Econ. Geol.*, 33, 685.  
Keevil N. B. (1938c). *Amer. J. Sci.*, 36, 406.  
Keevil N. B. (1941). *Amer. Geophys. Union, NRS*, 11, 501.  
Keevil N. B. (1942). *Amer. J. Sci.*, 240, 13.  
Keevil N. B., Jolliffe A. W., Larsen E. S. (1942). *Amer. J. Sci.*, 240, 831.  
Keevil N. B. (1943a). *Amer. J. Sci.*, 241, 277.  
Keevil N. B. (1943b). *Amer. J. Sci.*, 241, 680.  
Keevil N. B. (1944). *Amer. J. Sci.*, 242, 309.  
Keevil N. B., Larsen E. S., Wank F. J. (1944). *Amer. J. Sci.*, 242, 345.  
Keevil N. B. (1950). *Amer. Miner.*, 35, 816.  
Kerr P. F. (1936). *Amer. Miner.*, 20, № 6, 443.  
Kerr P. F., Kulp J. L. (1952). *Science*, 115, 86.  
Kerr-Lawson D. E. (1927). *Univ. Toronto Geol. Studies*, № 24, 54.  
Kerr-Lawson D. E. (1928). *Univ. Toronto Geol. Studies*, № 27, 15.  
Kienberger C. A. (1949). *Phys. Rev.*, 76, 1561.  
Kirsch G. (1928). *Radioaktivität und Geologie*. Leipzig.  
Knopf A. (1937). *Econ. Geol.*, 32, 1061.  
Kocher H. (1958). *Z. angew. Physik*, 10, 150.

- Koczy F. F. (1943). *Nature*, 151, 24.  
Koczy F. F. (1949). *Geol. fören. förhandl.*, Bd. 71, H. 2, 238.  
Koczy F. F. (1954). *Nuclear geology*. Edit. G. Faul, N. Y.  
Koczy F. F., Picciotto E., Poulaert G., Wilgain S. (1957). *Geochim. et cosmochim. acta*, 11, № 1/2, 103.  
Koczy G. (1950). *Sitzungsber. Math.-naturwiss., Abt.*, 11a, 158, 113, 121.  
Kovarik A. F. (1931). *Bull. Nat. Res. Council*, № 80, 73.  
Kovarik A. F., Adams N. J. (1938). *Phys. Rev.*, 54, 413.  
Kröll V. St. (1953). *Nature*, 171, 742.  
Kröll V. St. (1955a). *Göteborgs Kungl.-Vet.-och vitterhets-samhäl. handl.*, ser. B., Bd. 6, № 13.  
Kröll V. St. (1955b). *Rept. of Swed. Deep. Sea Exp.*, 10, Special Investig., № 1.  
Kuenen P. H. (1937). *Amer. J. Sci.*, 34, № 204, 457.  
Kulp J. L. (1950). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 61, 1479.  
Kulp J. L. (1951). *Interim Proc. Geol. Soc. Amer.*, pt. II, 4.  
Kulp J. L., Carr D. R. (1952). *J. of Geology*, 60, № 2, 148.  
Kulp J. L., Turekian K., Boyd W. (1952). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 63, 701.  
Kulp J. L. (1953a). *Atomics*, 4, 96.  
Kulp J. L. (1953b). *Nucleonics*, 11, № 8, 19.  
Kulp J. L., Broecker W. S., Eckelmann W. (1953). *Nucleonics*, 11, № 8, 19.  
Kulp J. L., Volchok H. L. (1953). *Phys. Rev.*, 90, 713.  
Kulp J. L. (1954a). *Amer. J. Sci.*, 252, 345.  
Kulp J. L. (1954b). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 60, art. 3, 511.  
Kulp J. L., Bate J. L., Giletty B. J. (1954). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 60, art. 3, 509.  
Kulp J. L. (1955a). *Geol. Soc. Amer., Spec. paper*, 62, 609.  
Kulp J. L. (1955b). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 66, 767.  
Kulp J. L., Carr D. R. (1955). *Rev. Scient. Instrum.*, 26, 379.  
Kulp J. L., Carr D. R. (1957). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 68, 6, 763.  
Kulp J. L. (1959). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, № 12, p. 2, 1634.  
Kulp J. L., Cobb J. C., Long L. E., Miller D. S. (1959). *Nature*, 184, 4688.  
Kulp J. L., Long L. E., Griffin C. E., Mills A. A., Lambert R. St., Giletti B. J., Webster R. K. (1960). *Nature*, 185, 4712.  
Kurbatov L. (1936). *Nature*, 137, 979.  
Kuroda P. K. (1955). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 62, 177.  
Ladenburg R. (1952). *Phys. Rev.*, 86, 128.  
Lane A. C. (1934). *Amer. Miner.*, 19, 1.  
Larsen E. S. Jr., Keevil N. B. (1942). *Amer. J. Sci.*, 240, 204.  
Larsen E. S., Keevil N. B., Harrison H. C. (1950). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 61, 1480.  
Larsen E. S., Keevil N. B., Harrison H. C. (1952). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 63, 1045.  
Leger C., Delibrias G., Pichat L., Baret C. (1958). *Liquid scintillation counting*, p. 261, Pergamon Press.  
Levine C. A., Seaborg G. T. (1951). *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 3278.  
Lewis G. M. (1952). *Philos. Mag.*, 43, 1070.  
Libby W. F. (1946). *Phys. Rev.*, 69, 671.  
Libby W. F. (1955). *Radiocarbon Dating*. Univ. of Chicago Press.  
Libby W. F. (1957). *Anal. Chem.*, 29, 1566.  
Lindner R. (1956). *Z. Phys. Chem.*, 6B, № 3/4.

- Lingane J. J. (1942). *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1001.  
Linnenbom V. J. (1955). *Chem. Education*, **32**, № 2, 58.  
Lipson J. J. (1956). *Geochim. et cosmochim. acta*, **10**, № 1/2, 149.  
Lipson J. J., Reynolds J. H. (1956). *Geochim. et cosmochim. acta*, **10**, № 1/2.  
Lipson J. J. (1958). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **69**, 137.  
Lohman H. (1939). *Schriften des Naturwiss. Vereins für Schleswig-Holstein*, Bd. XIV, Sitzungsber., 399.  
Long L. E., Kulp J. L. (1958). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **69**, 603.  
Long L. E., Kulp J. L., Eckelman F. D. (1959). *Amer. J. Sci.*, **257**, № 8, 585.  
Lo Surdo A. (1921). *Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci., fis, mat. et nat.*, ser. 5a, **30** (i), 85—88.  
Mache H., Bamberger H. (1914). *Wien. Ber.*, IIa, 123, 325.  
Macnamara J., Thode H. (1950). *Phys. Rev.*, **80**, 471.  
Mages F. G., Bell P. R., Jourdan W. H. (1952). *Rev. Scient. Instrum.*, **23**, № 1, 30.  
Marshall J. H. (1953). *Phys. Rev.*, **91**, 905.  
Marshall R. R. (1957). *Geochim. et cosmochim. acta*, **12**, 225.  
Marshall R. R., Helled C. (1958). *J. Chem. Phys.*, **28**, 1258.  
Marshall R. R. (1959). *Nature*, **184**, 4686, 117.  
Marshall R. R., Helled C. (1959). *Helv. phys. acta*, **31**, № 4.  
Martin G. K. (1953). *Geochim. et cosmochim. acta*, **3**, 288.  
Mattauch J. (1937). *Naturwiss.*, **25**, 188.  
Mattauch J. (1947). *Angew. Chemie*, **A2**, 37.  
Matthews C. M. E. (1954). *Scient. Proc. Roy. Dublin Soc.*, **2**, № 16, 275.  
Mavrodineanu R., Boiteux H. (1954). *L'analyse spectrale quantitative par la flamme*. Paris.  
Mayne K. I., Lambert R. St., York D. (1959). *Nature*, **183**, № 4656.  
McCrady E. (1952). *Trans. Amer. Geophys. Union*, **33**, № 2, 156.  
McGregor M. H., Wiedenbeck M. L. (1952). *Phys. Rev.*, **86**, 420.  
McGregor M. H., Wiedenbeck M. L. (1954). *Phys. Rev.*, **94**, 138.  
McKinney C. R., McCreagh J., Epstein S., Allen N. A., Urey H. C. (1950). *Rev. Scient. Instrum.*, **21**, 724.  
McNair A., Clover R. N., Wilson H. W. (1955). *Phys. Rev.*, **99**, 771.  
McNair A., Clover R. N., Wilson H. W. (1956). *Philos. Mag.*, **1**, 199.  
McNally J. R. Jr. (1950). *Appl. Spectroscopy*, **6**, 2, 27.  
McNally J. R. (1952). *Amer. J. Phys.*, **20**, № 3.  
Meloche V. W., Preuss A. F. (1954). *Analyt. Chem.*, **26**, 1911.  
Meloche V. W., Martin R. L. (1956). *Analyt. Chem.*, **28**, 1671.  
Meloche V. W., Martin R., Webb W. (1957). *Analyt. Chem.*, **29**, 597.  
Meyer R. J., Rulfs Ch. L. (1955). *Analyt. Chem.*, **27**, 1387.  
Meyer R. J., Treadwell W. D. (1955). *Helv. chim. acta*, **38**, 1679.  
Meyer S. (1937a). *Naturwiss.*, **22**, 764.  
Meyer S. (1937b). *Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math.-naturwiss. Kl.*, Abt. IIa, 146, 175.  
Mitchell R. L. (1944). *Proc. Nat. Soc. Engl. and Scotl.*, **1**, 183.  
Molyk A., Drever R. W., Curran S. C. (1955). *Nucleonics*, № 2, 44.

- Molyk A., Drever R. W., Curran S. C. (1957). Proc. Roy. Soc., A39, 433.
- Molouf E. E., White M. G. (1951). *Anal. Chem.*, 23, 497.
- Morrison P. (1951). *Phys. Rev.*, 82, 209.
- Moss R. J. (1906). *Trans. Dublin Soc.* (2), 8, 153.
- Mousuf A. K. (1952). *Phys. Rev.*, 88, № 1, 150.
- Muguet A. et Seroin G. (1920). *Compt. rend.*, 171, 1005.
- Mühlhoff W. (1930). *Ann. Phys.*, 1, 205.
- Müller H. (1930). *Z. phys. Chem.*, (A) 149, 257.
- Müller H. (1938). *Z. analyt. Chem.*, B 113, H. 5—6, 161.
- Müllins L. J., Zerahn K. (1948). *J. Biol. Chem.*, 174, 107.
- Münnich K. O. (1957). *Science*, 126, 194.
- Murakawa K. (1931). *Z. Phys.*, 72, 793.
- Nakanishi M. (1951). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 24, № 1, 36.
- Naldrett S. N., Libby W. F. (1948a). *Phys. Rev.*, 73, 487.
- Naldrett S. N., Libby W. F. (1948b). *Phys. Rev.*, 73, 929.
- Naldrett S. N. (1958). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 72, 217.
- Nicolaysen L. O., Aldrich L. T., Doak J. B. (1953). *Trans. Amer. Geophys. Union*, 34, 342.
- Nicolaysen L. O. (1957). *Geochim. et cosmochim. acta*, VII, № 1/2, 44.
- Nier A. O. (1935). *Phys. Rev.*, 48, 283.
- Nier A. O. (1937). *Phys. Rev.*, 51, 1007.
- Nier A. O. (1938a). *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, № 7, 1571.
- Nier A. O. (1938b). *Phys. Rev.*, 54, 275.
- Nier A. O. (1939). *Phys. Rev.*, 55, 153.
- Nier A. O., Thompson R. J., Murphey B. F. (1941). *Phys. Rev.*, 60, № 2, 412.
- Nier A. O. (1950a). *Phys. Rev.*, 77, № 6, 789.
- Nier A. O. (1950b). *Phys. Rev.*, 79, 450.
- Nockolds S. R., Mitchell R. L. (1948). *Trans. Edinburgh Geol. Soc.*, 61, 533.
- Noddack J., Noddack W. (1929). *Z. anorgan. Chem.*, 183, 353.
- Noddack J., Noddack W. (1931a). *Z. angew. Chem.*, 44, 215.
- Noddack J., Noddack W. (1931b). *Z. phys. Chem.*, A154, 207.
- Noddack J., Noddack W. (1933). *Das Rhenuim. Leipzig.*
- Noddack W., Zeitler G. (1956). *Z. elektrochem.*, 60, № 9/10, 1192.
- Noll W. (1934). *Chemie der Erde*, 8, H. 4, 507.
- Norton J. (1953). *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, 30.
- Nydal R., Siedmond R. S. (1957). *Appl. Sci. Res.*, B 6, 293.
- Olson E. A., Broecker W. S. (1958). *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, II, 20, 593.
- Orbain G. (1931). *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa*, 140, 121.
- Ottmann J. (1941). *Z. angew. Mineral.*, 3, 143.
- Paganelli M., Quarenzi G. (1952). *Phys. Rev.*, 86, 423.
- Paneth F., Noring O. (1920). *Ber. Chem.*, 53B, 1693.
- Paneth F., Peters R. (1928a). *Z. phys. Chem.*, (A) 152, 110.
- Paneth F., Peters R. (1928b). *Z. phys. Chem.*, (B) 134, 253.
- Paneth F., Hevesy G. (1931). *Lehrbuch d. Radioaktivität. Leipzig.*
- Paneth F., Urry W. (1931). *Z. phys. Chem.*, (A) 152, 110.
- Paneth F. (1936). *Proc. Roy. Soc.*, 154, № 882.
- Paneth F., Reasbeck P., Mayne K. (1952). *Geochim. et cosmochim. acta*, 2, № 5/6, 300.
- Paneth F. (1953). *Geochim. et cosmochim. acta*, 3, 257.
- Parrish W. (1939). *Amer. Miner.*, 24, 651.

- Patterson C., Brown H., Tilton G., Inghram M. (1953a). Phys. Rev., 92, 1234.
- Patterson C., Goldberg E., Inghram M. (1953b). Bull. Geol. Soc. Amer., 64, 1387.
- Patterson C., Tilton G., Inghram M. (1953c). Bull. Geol. Soc. Amer., 64, 1461.
- Patterson C. (1955). Geochim. et cosmochim. acta, 7, 157.
- Patterson C., Tilton G., Inghram M. (1955). Science, 121, № 3143, 69.
- Patterson C. (1956). Geochim. et cosmochim. acta, № 10, 4, 230.
- Patterson C., Silver U., McKinney. (1956). XX Geol. Congr., Resumes, 221.
- Pelchowich I. (1955). Rev. Scient. Instrum., 26, 470.
- Peppard D. F., Studier N. H., Gereel M. V., Mason G. W., Sullivan J. C., Mech J. F. (1951). J. Amer. Chem. Soc., 73, 2529.
- Peters B. (1955). Proc. Indian Acad. Sci., sec. A, 41, № 3, 67.
- Peterson R. G., Hamilton J. C., Meyers A. E. (1959). Econ. Geol., 54, 254.
- Pettersson H. (1930). Resultats de gampagues scientifiques par Albert I pr. de Monaco.
- Pettersson H. (1937). Wiener Anzeiger, № 2, 16.
- Pettersson H. (1943). Göteborgs Kungl. vet.-vitterhets-samhäl. handl., ser. B, 2, № 8, 43.
- Pettersson H. (1951). Nature, 167, 4258.
- Pettersson H. (1954). Nuclear geology. Edit. G. Faul, N. Y.
- Pettersson H. (1955). Deep-Sea Res., suppl., 3, 335.
- Pfotzer G. (1952). Z. naturforsch., 7a, 145.
- Phair G., Levin H. (1953). Econ. Geol., 48, 5, 358.
- Phair G., Mela H. (1956). Amer. J. Sci., 254, 420.
- Philbrick F. A., Holmyard E. J. (1949). Theoretical and inorganic chemistry.
- Picciotto E. (1949). Compt. rend., 228, 2020.
- Picciotto E. (1950). Bull. Soc. Belge Palcontol. et Hydrol., 59, 170.
- Picciotto E., Wilgain S. (1954). Nature, 173, 632.
- Piggot C. S. (1928). J. Wash. Acad. Sci., 18, 269.
- Piggot C. S. (1933). Amer. J. Sci., (5), 25, 229.
- Piggot C. S., Urry W. D. (1939). J. Wash. Acad. Sci., 29, 405.
- Piggot C. S., Urry W. D. (1941). Amer. J. Sci., 239, № 2, 81.
- Piggot C. S., Urry W. D. (1942). Bull. Geol. Soc. Amer., 53, 1187.
- Pinson W. H., Herzog L. F., Fairbairn H. W., Hurley P. M., Cormier R. F. (1957). Bull. Geol. Soc. Amer., 68, 1781.
- Pinson W. H., Herzog L. F., Fairbairn H. W., Cormier R. F. (1958a). Geochim. et cosmochim. acta, 14, 331.
- Pinson W. H., Fairbairn H. W., Cormier R. F. (1958b). Bull. Geol. Soc. Amer., 69, 599.
- Poole J. H. (1928). Philos. Mag., 5, 132, 444.
- Pringle R. W., Standil's., Roulston K. (1950). Phys. Rev., 77, 841.
- Pringle R. W., Turchinets W., Funt B. L. (1955). Rev. Scient. Instrum., 26, 859.
- Pringle R. W., Turchinets W., Funt B. L., Danyluk S. S. (1957). Science, 125, 69.
- Rafter T. A. (1955a). N. Z. J. Sci. and Technol., B37, 20.
- Rafter T. A. (1955b). N. Z. J. Sci. and Technol., B36, 363.
- Rafter T. A., Fergusson G. J. (1957a). Science, 126, 557.

- Rafter T. A., Fergusson G. J. (1957b). N. Z. J. Sci. and Technol., B 38, 871.
- Ramsay W. (1896). Proc. Roy. Soc., 59, 325.
- Ramsay W., Travers M. W. (1897). Proc. Roy. Soc., 62, 325.
- Ramsay W. (1904). Nature, 69, 533.
- Rankama K., Sahama Th. G. (1950). Geochemistry. Chicago.
- Rayleigh lord. (1939). Proc. Roy. Soc., A, 170, 451.
- Reasbeck R., Mayner J. (1955). Nature, 176, 186.
- Reed G. W., Turkevich A. (1957). Nature, 180, 594.
- Reppel W., Schweckendick W. (1948). Ann. chimie, 560, 1—2, 104.
- Reppel W. (1950). Chemie und Technik der  $C_2H_2$ -Druckreaktionen. Stockholm.
- Revelle R., Suess H. E. (1957). Tellus, 9, 18.
- Reynolds J. H. (1957). Geochim. et cosmochim. acta, 12, № 3, 177.
- Reynolds J. H., Lipson J. J. (1957). Geochim. et cosmochim. acta, № 4, 12, 330.
- Richards Th., Hall N. F. (1917). J. Amer. Chem. Soc., 39, 531.
- Riedel B. (1952). Medd. Oc. Inst., Göteborg, 19.
- Rona E. (1943). Amer. Philos. Soc. Yearbook, 136.
- Rona E., Urry W. D. (1952). Amer. J. Sci., 250, 241.
- Rona E., Gilpatric L. O., Jeffrey P. M. (1956). Trans. Amer. Geophys. Union, 37, 697.
- Rose J. L. (1935). Phys. Rev., 47, № 2, 122.
- Rose J. L., Stranathan R. K. (1936). Phys. Rev., 49, 916.
- Rosenquist J. Th. (1939). Norsk geol. tidsskr., 19, 110.
- Rosenquist J. Th. (1949a). Acta Chem. Scand., 3, 569.
- Rosenquist J. Th. (1949b). Geol. fören. i Stockholm förhandl., 71, 57.
- Rubey W. W. (1951). Bull. Geol. Soc. Amer., 62, 1138.
- Rüdorff W., Zannier H. (1953). Z. analyt. Chem., 140, 1—5.
- Russell R. D., Shillibeer H. A., Farquhar R. M., Mousuf A. K. (1953). Phys. Rev., 91, № 5, 1223.
- Russell R. D., Farquhar R. M., Cumming G. L., Wilson J. T. (1954). Trans. Amer. Geophys. Union, 35, 301.
- Russell R. D. (1956). Ann. N. Y. Acad. Sci., art. 62, art. 19, 435.
- Rutherford E. (1907). Die Radioaktivität. Berlin, Verlag von Julius Springer, 264.
- Rutherford E. (1929). Nature, 123, 31.
- Sailar V. L. (1949). Phys. Rev., 75, 1836.
- Samos G. (1949). Science, 110, 663.
- Sandell E. B. (1944). Industr. Engng Chem., 16, 342.
- Sanderman L. A., Utterback C. L. (1944). J. Marine Res., IV, № 2, 132.
- Sanderman L. A., Utterback C. L. (1953). Trans. Amer. Geophys. Union, 34, № 6, 915.
- Sasaki S. (1926). Bull. Chem. Soc., Japan, 1, 253.
- Sauerbrunn R. D., Sandell E. B. (1953a). Analyt. chim. acta, 9, 86.
- Sauerbrunn R. D., Sandell E. B. (1953b). Mikrochim. acta, 22.
- Sawyer G. A., Wiedenbeck M. L. (1949). Phys. Rev., 76, 1535.
- Sawyer G. A., Wiedenbeck M. L. (1950). Phys. Rev., 79, 490.
- Schaeffer O. A., Zähringer J. (1959). Phys. Rev., 113, 2, 674.
- Schiebold E. (1931). Neues Jahrb. Mineral., Geol. Beilage, Bd. 64A, 251.
- Schlundt H. (1932). Ann. Rep. Comm. on the measurement of the geological time, Nat. Res. Council, Washington, 34.

- Schmidt H. (1924). *Ann. Phys.*, **75**, 337.  
Schmidt H. (1927). *Ann. Phys.*, **82**, 664.  
Schott W. (1939). A simposium edited by Parker Trask. Washington, 409.  
Schunknecht W., Böttger W. (1933). *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Leipzig, 93.  
Schüler H., Iones E. G. (1932a). *Naturwiss.*, **10**, 171.  
Schüler H., Iones E. G. (1932b). *Z. phys.*, **75**, 563.  
Schultze T., Müller M. (1930). *Z. phys. Chem.*, abt. B **6**, 267.  
Schumacher E. (1956a). *Helv. chim. acta*, **39**, 531.  
Schumacher E. (1956b). *Z. naturforsch.*, **11a**, 206.  
Schumb W. C., Evans R. D., Hastings J. J. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 3451.  
Schurriner R. (1947). *Verhandl. Geol. Bundesanstalt*, H. 7, 9, 132.  
Seaborg G. T., Perlman M. L. (1948). *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3278; **70**, 1571.  
Seliger H. M., Brandt H. L. (1948). *Phys. Rev.*, **73**, 1408.  
Shillibeer H. A., Russell R. D., Farquhar R. M., Jennew E. A. (1954). *Phys. Rev.*, **94**, № 6, 1793.  
Signer P., Nier A. (1959). *Geochim. et cosmochim. acta*, **16**, № 4, 302.  
Silverts A., Bergner E. (1911). *Ber.*, **45**, 2577.  
Smales A. A. (1955). *Geochim. et cosmochim. acta*, **8**, 300.  
Smales A. A., Salmon L. (1955). *Analyst*, **80**, 37.  
Smales A. A., Webster R. K. (1957). *Geochim. et cosmochim. acta*, **11**, 139.  
Smaller B., May J., Freedman M. (1950). *Phys. Rev.*, **79**, 940.  
Smith A. P., Grimaldi F. S. (1954). *Geol. Surv. Bull.*, **1006**, 111.  
Smythe W. R., Hemmendinger A. (1937). *Phys. Rev.*, **51**, 178.  
Smythe W. R. (1939). *Phys. Rev.*, **55**, 316.  
Soddy J. (1906). *Proc. Roy. Soc.*, **78**, 923.  
Spiers F. W. (1950). *Nature*, **165**, 356.  
Starik J. E. (1933). Report on the XVI Internat. Geol. Congress, Washington, 217.  
Stevens R. E., Wells R. C. (1934). *Industr. and Engng Chem. Anal. Ed.*, **6**, 439.  
Stevens R. E. (1938). *Amer. Miner.*, **23**, 607.  
Stewart D., Bentley W. (1954). *Science*, **120**, 50.  
Stout R. W. (1949). *Phys. Rev.*, **75**, 1107.  
Strassmann F. (1931). *Naturwiss.*, **11**, 23/25, 502.  
Strassmann F. (1934). *Z. phys. Chem.*, **26**, 362.  
Strassmann F., Walling E. (1938). *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **B 71**, 1.  
Ström K. M. (1948). *Nature*, **162**, № 4128, 922.  
Strutt R. J. (1896). *Proc. Roy. Soc.*, **A 59**, 198.  
Strutt R. J. (1897). *Proc. Roy. Soc.*, **A 60**, 56.  
Strutt R. J. (1906). *Proc. Roy. Soc.*, **A 77**, 472.  
Strutt R. J. (1908a). *Proc. Roy. Soc.*, **A 80**, 570.  
Strutt R. J. (1908b). *Proc. Roy. Soc.*, **A 81**, 272.  
Strutt R. J. (1908c). *Le Radium*, **5**, 202.  
Strutt R. J. (1909). *Proc. Roy. Soc.*, **A 82**, 166.  
Strutt R. J. (1910a). *Proc. Roy. Soc.*, **A 83**, 96.  
Strutt R. J. (1910b). *Proc. Roy. Soc.*, **A 83**, 298.  
Strutt R. J. (1911). *Proc. Roy. Soc.*, **A 84**, 194.  
Suess H. E. (1938). *Naturwiss.*, **26**, 411.  
Suess H. E. (1939). *Naturwiss.*, **27**, 702.

- Suess H. E. (1948). *Phys. Rev.*, **73**, 1209.  
Suess H. E., Hayden R. J., Inghram M. C. (1951). *Nature*, **168**, 432.  
Suess H. E. (1954). *Science*, **120**, 5.  
Suess H. E. (1955). *Science*, **122**, 415.  
Suess H. E., Urey H. C. (1956). *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 53.  
Suttle A. D., Libby W. F. (1954). *Phys. Rev.*, **95**, № 3, 866.  
Suttle A. D., Libby W. F. (1955). *Analyt. Chem.*, **27**, 921.  
Tammann G. (1920). *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, **114**, 278.  
Tammann G., Sworykin A. (1928). *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, **176**, 46.  
Tammann G., Dreyer K. (1930). *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, **190**, 53.  
Taylor S. R., Emelens C. H., Exley G. S. (1956). *Geochim. et cosmochim. acta*, **10**, № 4, 224.  
Taylor T. J., Anderson R. H., Havens W. W. (1951). *Science*, **114**, 341.  
Thomasson P. F., Perry M. A., Byerly W. M. (1949). *Analyt. Chem.*, **21**, № 10, 1239.  
Thompson F. G., Rowlands S. (1943). *Nature*, **152**, 103.  
Thomson J. J. (1905). *Philos. Mag.*, **10**, 584.  
Thomson S. G., Mayne K. J. (1955). *Geochim. et cosmochim. acta*, **7**, 169.  
Tiede E., Fisher F. (1911). *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **44**, 1711.  
Tiede E., Birnbräuer E. (1914). *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, **87**, 129; **88**, 364.  
Tilton G. R. (1951). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **62**, № 12, 2.  
Tilton G. R., Patterson C., Brown H., Inghram M., Hayden R., Hess D., Larsen E. (1955). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **66**, № 9, 1131.  
Tilton G. R. (1956). *Trans. Amer. Geophys. Union*, **37**, 224.  
Tilton G. R., Davis G. H., Wetherill G. W., Aldrich L. T. (1957). *Trans. Amer. Geophys. Union*, **38**, № 3, 360.  
Tilton G. R., Nicolaysen L. O. (1957). *Geochim. et cosmochim. acta*, **11**, № 1/2, 28.  
Tilton G. R. (1958). *Geochim. et cosmochim. acta*, **14**, № 4, 323.  
Tilton G. R., Wetherill G. W., Davis G. L., Hopson C. A. (1958). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **69**, 1469.  
Tomlinson R. H., Das Gupta A. K. (1953). *Canad. J. Chem.*, **31**, 909.  
Töpelmann H. (1939). *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, III Teil, Leipzig.  
Tougarinoff B. (1934). *Bull. Soc. chim. belges*, **43**, 111.  
Travers M. W. (1898). *Proc. Roy. Soc.*, **64**, 130.  
Tribalat S. (1949). *Analyt. chim. acta*, **3**, 113.  
Tribalat S. (1952). *Analyt. chim. acta*, **6**, 142.  
Turekian K., Kulp J. (1956). *Geochim. et cosmochim. acta*, **10**, 245.  
Urey H. C. (1955). *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **41**, 127.  
Urry W. D. (1933). *Chem. Rev.*, **13**, 2.  
Urry W. D. (1936). *J. Chem. Phys.*, **4**, 1, 40.  
Urry W. D. (1941). *J. Wash. Acad. Sci.*, **31**, 273.  
Urry W. D. (1942). *Amer. J. Sci.*, **240**, 6, 426.  
Urry W. D., Piggot C. S. (1942). *Amer. J. Sci.*, **240**, № 2, 93.  
Urry W. D. (1948). *Amer. J. Sci.*, **246**, № 11, 689.  
Urry W. D., Piggot C. S. (1948). *Amer. J. Sci.*, **246**, 257.  
Urry W. D., Piggot C. S. (1949). *Amer. J. Sci.*, **247**, 4, 257.

- Van Slyke D. D. (1954). *Analyt. Chem.*, 26, № 11, 1706.  
Varicak M. (1956). *Compt. rend.*, 245, 853.  
Varicak M. (1957a). *J. phys. et radium*, 70 A.  
Varicak M. (1957b). *Nuovo Cimento*, VI, № 3.  
Volchok H., Kulp J. (1957). *Geochim. et cosmochim. acta*, 11, № 4, 219.  
Walling E. (1949). *Z. naturforsch.*, 4a, 153.  
Walton J. R. (1957). *Dissert. Abstrs*, 17, 2438.  
Wänke H., Vilišek E. (1959). *Z. Naturforsch.*, 14a, H. 11.  
Wasserburg G. (1954). *Nuclear geology*. Edit. G. Faul, N. Y.  
Wasserburg G. J., Hayden R. J., (1954). *Phys. Rev.*, 93, № 3, 645.  
Wasserburg G. J., Hayden R. J. (1955a). *Geochim. et cosmochim. acta*, 7, № 1/2, 51.  
Wasserburg G. J., Hayden R. J. (1955b). *Nature*, 176, 130.  
Wasserburg G. J., Hayden R. J. (1955c). *Phys. Rev.*, 27, 86.  
Wasserburg G. J., Hayden R. J., Jensen K. J. (1956). *Geochim. et cosmochim. acta*, 10, 153.  
Wasserburg G. J., Petijohn F. J., Lipson J. (1957). *Science*, 126, № 3269.  
Wasserburg G. J., Bierl R. (1958). *Geochim. et cosmochim. acta*, 15, № 1/2.  
Webster R. K., Morgan J. W., Smales A. A. (1957). *Trans. Amer. Geophys. Union*, 38, 543.  
Wedepohl K. H. (1956). *Geochim. et cosmochim. acta*, 10, 69.  
Weizsäcker C. F. (1937). *Phys. Rev.*, 38, 623.  
Wetherill G. W. (1953). *Phys. Rev.*, 92, № 4, 907.  
Wetherill G. W. (1954). *Phys. Rev.*, 96, № 3, 679.  
Wetherill G. W., Aldrich L. T., Davis G. H. (1955). *Geochim. et cosmochim. acta*, 8, № 3, 171.  
Wetherill G. W. (1956). *Trans. Amer. Geophys. Union*, 37, № 3, 320.  
Wetherill G. W., Aldrich L. T., Tilton G. R., Davis G. L. (1956a). *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1, 31.  
Wetherill G. W., Tilton G. R., Davis G. L., Aldrich L. (1956b). *Geochim. et cosmochim. acta*, 9, № 5/6, 292.  
Wetherill G. W., Wasserburg G. J., Aldrich L. T., Tilton G. R., Hayden R. J. (1956c). *Phys. Rev.*, 103, № 4, 987.  
Wetherill G. W. (1957). *Science*, 126, № 3273, 542.  
White J. R., Cameron A. E. (1948). *Phys. Rev.*, 74, 991.  
Wickman F. E. (1948). *J. Geology*, 56, 61.  
Wiesner K. (1938). *Mitt. Rad. Inst.*, Wien, 424, 521.  
Willard H. H., Smith G. F. (1922). *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1816.  
Williams D. L., Hayes F. N., Kandel R. I., Rogers W. H. (1956). *Nucleonics*, 14, 62.  
Williams G., Ferguson J. (1922). *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 2160.  
Willis E. H. (1960). *Nature*, 185, № 4712, 552.  
Wilson J. T., Farquhar R. M., Russell R. D., Gretener H., Shillibeer H. A. (1954). *Nature*, 174, 1006.  
Wilson J. T., Russell R. D., Farquhar R. (1956). *Handb. d. Phys.*, Bd. XLVII, Geophysik, 1, 288.  
Wingfield H. C., Yoe J. H. (1957). *Analyt. Chem.*, 29, 1622.  
Wood D. (1910). *Proc. Roy. Soc.*, A 84, 70.  
Wylic A. W. (1948). *Nature*, 161, 97.  
Zajdel A. H., Zhiglinski A. G., Chojko J. (1958). *Czechosl. J. Phys.*, 8, 530, 665.  
Zimmens K. E. (1942). *Z. phys. Chem.*, A 191, 1.

## И М Е Н Н О Й У К А З А Т Е Л Ь

- Абидов Ш. А. 377, 378, 577.  
 Авдзейко Г. В. 115, 116, 119, 121, 196, 216, 217, 565, 572, 575.  
 Акишин П. А. 175, 565.  
 Александрук В. М. 7, 65, 574.  
 Амирханов Х. И. 264, 266, 281, 287, 310, 314, 316, 322, 324, 331—333, 565.  
 Андерсон Е. С. 577.  
 Аписимов Б. С. 489, 566.  
 Апохица Л. К. 565.  
 Аренс Л. Х. 344, 345, 362, 566.  
 Арефьева Г. В. 490, 566.  
 Арнольд И. Р. 577.  
 Арсеньева Р. В. 577.  
 Арсланов Х. А. 7, 469, 482, 576.  
 Асапова О. Л. 578.  
 Астон Ф. В. 28, 174, 566.  
 Атрашенок Л. Я. 139, 574.  
 Афанасьев Г. Д. 334, 566, 575.  
 Афанасьева Л. И. 568, 579.  
 Бабешкин А. М. 566.  
 Бак М. А. 575.  
 Баранов В. И. 6, 56, 82, 395, 401, 407, 419, 424, 429, 566.  
 Бараповская Н. В. 269, 386, 515, 566, 568, 570, 571, 576, 577.  
 Баркан В. Г. 568.  
 Бартицкий Е. Н. 565, 566, 575.  
 Бахматов Б. А. 575.  
 Беляев В. С. 572.  
 Беспалова И. Д. 186, 566.  
 Борсова Л. В. 573.  
 Боровик-Романова Т. Ф. 304, 344, 345, 566.  
 Боровский И. Б. 184, 186, 566.  
 Брайт Т. А. 568.  
 Браудт С. Б. 287, 565, 566.  
 Брей Д. М. 346, 347, 566.  
 Брусилловский С. А. 573.  
 Бурксер В. В. 566.  
 Бурксер Е. С. 307, 308, 566, 573.  
 Бутомо С. В. 7, 463, 464, 467, 473—475, 478, 479, 572.  
 Быковский Н. Н. 351, 569.  
 Вагер Л. Р. 346, 566.  
 Вальяшихина Е. И. 295, 578.  
 Вдовенко В. М. 140, 146, 556.  
 Великославинский Д. А. 566, 567.  
 Вернадский В. И. 56, 71, 529, 567.  
 Викман Ф. Е. 129.  
 Виноградов А. П. 30, 40—43, 201, 218, 219, 229, 230, 234, 409, 452, 456, 537, 567.  
 Виткун Р. А. 572.  
 Владимирова М. Е. 372, 381, 567.  
 Войткевич Г. В. 565, 567.  
 Воробьев В. 569.  
 Ворсин А. Н. 567.  
 Воскресенская Н. Н. 567.  
 Вяземский В. О. 458, 475, 567.  
 Гаврилова Л. К. 567.  
 Гамкрелидзе П. Д. 567.  
 Гасанов С. А. 565.  
 Гельман О. Я. 7, 260, 274, 283, 291, 567, 573.  
 Герасимов А. П. 5.  
 Герлинг Э. К. 39, 63, 215, 216, 246, 247, 249—256, 264, 269, 307—311, 315, 318, 320, 349, 363, 364, 367, 368, 371—373, 377, 379, 381, 382, 515, 516, 529, 536, 537, 544, 545, 548, 553, 564, 567, 568, 571, 572, 575, 577, 578.  
 Герлит Ю. Б. 490, 568.  
 Гиллебранд В. Ф. 140, 145, 229, 568.  
 Гинзбург Ф. Л. 575.  
 Голубчина М. И. 568, 572.

- Гольдшмидт В. М. 345, 362, 568.  
 Гофман Д. Н. 568.  
 Гохштейн Я. П. 134, 568.  
 Гращенко С. М. 7, 8, 575, 576.  
 Грипберг Г. А. 310, 311.  
 Громова М. П. 489, 571.  
 Гурвич И. Г. 297, 304, 306, 565, 566, 568.  
 Гуревич Л. Е. 569.  
  
 Данилевич С. И. 569, 570.  
 Девириц А. Л. 567.  
 Джелепов Б. С. 569.  
 Джонстон В. Х. 460, 569.  
 Добкина Э. Н. 567.  
 Добрецов Л. Н. 175, 569.  
 Драбчинский Л. В. 567.  
 Дрожжин В. М. 570.  
 Дунаев В. Л. 571.  
  
 Егоров В. А. 571.  
 Елизарова А. Н. 8, 78, 81, 86, 91—93, 96, 98, 575.  
 Ермолаев М. М. 571.  
 Ермолни Г. М. 567—569.  
 Ефимова Е. И. 8.  
  
 Жарков А. П. 7, 469, 482, 576.  
 Жиглинский А. Г. 180, 352, 569.  
 Жиров К. К. 100, 194, 201, 202, 216, 219, 232, 234, 569.  
 Жирова В. В. 134, 567—569, 576.  
 Жолио-Кюри И. 9.  
 Жолио-Кюри Ф. 9.  
  
 Заборенко К. Б. 566, 573.  
 Задорожский И. К. 351, 567, 569.  
 Зайден Б. Б. 570.  
 Захарянцел В. 569.  
 Захаров В. Ф. 575.  
 Зеллинский Н. Д. 467, 569.  
 Зигбан К. 456, 569.  
 Зыков С. Н. 100, 176, 201, 219, 567, 569, 570, 577.  
  
 Иванов В. С. 565.  
 Иванов И. Б. 569.  
 Иванова К. С. 570.  
 Ивантшин М. П. 573.  
 Иевильш А. Ф. 569.  
 Ильиных И. А. 569.  
 Иоффе Э. М. 376, 368, 577.  
 Исабаев Е. А. 578.  
 Исаков П. М. 569.  
 Искаидерова А. Д. 571.  
  
 Йорданов Н. 147, 157, 279, 569, 570.  
  
 Казаков Г. А. 333, 569, 572.  
 Калита Е. Д. 344, 566.  
 Калитневский П. И. 569.  
 Карапетян Г. А. 8.  
 Кац Дж. 416, 569.  
 Каширина Ф. Д. 578.  
 Кашкай М. А. 569.  
 Кашкаров Л. Л. 578.  
 Каштан М. С. 180, 570.  
 Келарев В. В. 571.  
 Кеннон Р. 570.  
 Клер М. М. 570.  
 Кишинович Ю. Т. 140, 145, 570.  
 Кнорре К. Г. 567 (см. Рик К. Г.).  
 Козак Л. В. 377, 379, 578.  
 Козловская С. В. 571.  
 Коленко Е. А. 474, 570.  
 Коловрат-Червинский Л. С. 54, 570.  
 Кольтгоф И. М. 134, 139, 570.  
 Кольцова Т. Б. 261, 574, 570.  
 Колядин Л. Б. 414, 574, 576.  
 Комлев Л. В. 43, 200, 201, 240, 241, 307, 308, 525, 527, 552, 570, 575.  
 Конопенко Л. И. 572.  
 Копьева М. 569.  
 Косов Н. Д. 57, 58, 570.  
 Котлявская Э. И. 570.  
 Кочева Л. 147, 157, 279, 569.  
 Кратц К. О. 570.  
 Кропотова О. И. 567.  
 Крылов А. Я. 75, 139, 335—340, 384, 386, 571—576.  
 Крюкова Н. Ф. 570.  
 Кузнецов В. Н. 140, 146, 571.  
 Кузнецов Ю. В. 7, 394, 408, 409, 411, 416, 571, 575.  
 Кузьмина Л. А. 395, 401, 407, 419, 424, 429, 566.  
 Кунд Г. Г. 352, 569.  
 Курбатов В. В. 65, 569, 574.  
 Курбатов Л. М. 571.  
 Кучина Г. П. 570.  
 Кюри М. 54, 522.  
 Кюри П. 5, 9.  
  
 Лазарев А. Н. 489, 490, 570, 573.  
 Лазарев К. Ф. 73, 75, 78—81, 86, 91—93, 95, 96, 98, 570, 575, 576.  
 Лазарев Л. Н. 146, 566.  
 Лауэр Р. С. 572.  
 Лебедев Е. Б. 577.

- Левин Б. Ю. 570.  
Левицкий О. Д. 578.  
Левский Л. Г. 256, 544, 545, 548, 568.  
Лейн 6.  
Легип В. К. 411, 576.  
Леонтьев В. Г. 108, 111, 114, 118, 576.  
Лингейн Дж. Дж. 134, 140, 570.  
Литвина Л. А. 570.  
Ловцюс А. В. 115, 116, 119, 121, 172, 533, 575, 576.  
Ловцюс Г. П. 108, 111—114, 119, 121, 162, 170, 172, 533, 571, 575, 576.  
Ложкина Г. С. 574.  
Магатаев Х. С. 565, 566.  
Маркова Н. Г. 567.  
Мартищенко Л. Г. 567.  
Мелентьев В. В. 189, 571.  
Меликова О. С. 54, 57—60, 62, 65, 67, 130, 571, 574—576.  
Мешков В. И. 524, 578.  
Митчел Р. Л. 346, 566.  
Михайлов Б. А. 7, 576.  
Михалевская А. Д. 570.  
Морачевский Ю. В. 140, 145, 570.  
Морозова И. М. 568.  
Мурина Г. А. 75, 300, 571, 572, 574.  
Мысовский Л. В. 10.  
Ненадкевич К. А. 5, 182, 529, 571.  
Нестеров В. П. 162, 575.  
Неуструева М. В. 571.  
Нечаева А. А. 301, 572.  
Никитин Б. А. 63, 146, 571.  
Никитин О. Г. 565.  
Николаев Д. С. 575, 576.  
Никонова М. П. 572.  
Нир А. Р. 20.  
Новиков Г. А. 157, 571.  
Оболончик В. А. 489, 571.  
Овчинников Л. Н. 295, 307, 308, 317, 386, 571.  
Овчинникова Г. В. 579.  
Орлова Л. П. 577.  
Осадчая Р. И. 571.  
Павлова Т. Г. 568.  
Пазухин В. А. 146, 571.  
Палей П. Н. 572.  
Папова М. В. 571.  
Папченко Г. М. 565.  
Пасвик М. А. 575.  
Пекарская Т. Б. 6, 575.  
Перфилов Н. А. 516.  
Петржак К. А. 16, 564, 575.  
Петряев Е. П. 7, 8, 78, 81, 83, 86, 87, 91, 96, 98, 571, 574—576.  
Петтерсон Г. 571.  
Пешкова В. М. 489, 571.  
Пилипенко А. Г. 489, 571.  
Писаревский А. Н. 567.  
Поздняков А. А. 566.  
Полевая Н. И. 73, 76, 77, 307, 333, 334, 519, 562, 564, 567, 569, 572, 574, 575.  
Полесицкий Л. Е. 146, 571.  
Полканов А. А. 529, 562, 564, 572.  
Половинкина Ю. И. 572.  
Полуэктов Н. С. 301, 304, 349, 351, 489, 572.  
Пономарев А. И. 145, 572.  
Протопопов Х. В. 463, 464, 467, 473—475, 478, 479, 570, 572, 574.  
Птицын С. В. 310, 572.  
Рабинович А. В. 416, 568, 572.  
Рабинович Е. 147, 569.  
Ранкама К. 439, 572.  
Рапский Б. Н. 489, 572.  
Ратнер А. П. 572, 575.  
Резерфорд Э. 5, 54, 365.  
Резников А. А. 301, 572.  
Рик Г. Р. 174, 217, 544, 545, 572, 573.  
Рик К. Г. 256, 567, 568.  
Рубинштейн М. М. 7, 304, 306—309, 325, 327, 328, 332—335, 553, 572, 573.  
Рябчиков Д. Н. 490, 573.  
Савинова Е. Н. 566.  
Савоненков В. Г. 570.  
Савченко В. П. 525, 527, 573.  
Сардаров С. С. 266, 565, 575.  
Сауков А. А. 573.  
Сегель Н. М. 54, 72—76, 145—147, 573, 574.  
Сегре Э. 516.  
Семенко Н. П. 563, 564, 573.  
Сендел Е. Б. 140, 145, 167, 568, 573.  
Силин Ю. И. 7, 335—340, 571.  
Симоняк З. Н. 8.  
Соботович Э. В. 7, 8, 57, 105, 107, 108, 111, 114—122, 147, 156, 157, 161—164, 169, 170, 172, 199, 202, 206—209, 211, 225,

- 226, 243—245, 533, 543, 544,  
570, 573—576.
- Соседко А. Ф. 345, 566.
- Спицын В. И. 140, 573.
- Сприцсон В. Д. 571, 572, 573.
- Старик А. С. 3, 134, 140.
- Старик И. Е. 2, 5, 6, 29—31, 39—  
41, 43—45, 54—60, 62, 63, 66,  
67, 71—81, 86, 87, 91—93, 96,  
98, 103, 105, 107, 108, 111, 114,  
121, 130, 134, 135, 138—139,  
145—147, 151, 156, 157, 162,  
169, 170, 172, 173, 193, 199,  
200, 202, 209, 210, 216, 234,  
307, 308, 312, 334, 374, 386,  
394, 395, 399, 401, 405—407,  
411, 414, 418, 419, 421, 424, 429,  
463, 465—469, 472, 507, 523,  
524, 530, 531, 533, 534, 537,  
542—546, 567, 573—577.
- Старик Ф. Е. 78, 81, 86, 87, 91—93,  
96, 98, 135, 145, 575—577.
- Стародубцев С. 175, 576.
- Стенько В. А. 567.
- Страхов Н. М. 576.
- Страшников Н. С. 578.
- Стриганов А. Л. 576.
- Стросва М. В. 578.
- Стронг Д. 576.
- Ступникова Н. Н. 100, 176, 201,  
569.
- Талицкая Л. В. 574.
- Тансва Г. Г. 578.
- Тарасов Л. С. 567.
- Тимофеева Г. И. 565.
- Тиссен М. Ю. 576.
- Титов Н. Е. 247, 249, 250, 567,  
572.
- Токарев А. Н. 127, 576.
- Толанский С. 576.
- Толмачев Ю. М. 345, 362, 577.
- Трифонов В. В. 567.
- Трофимов А. В. 577.
- Тугаринов А. И. 103, 186, 210, 219,  
225, 229, 232, 567, 575, 577.
- Фаворская М. А. 577.
- Фаянс К. 14.
- Федорова В. А. 567.
- Ферсман А. Е. 577.
- Фесенков В. Г. 577.
- Филиппов А. Н. 345, 362, 577.
- Филиппов М. С. 570.
- Финк Л. М. 310, 572.
- Фирсов Е. И. 567.
- Фишер А. Я. 146, 571.
- Флейшман Д. Г. 7, 473, 478, 570,  
577.
- Флеров Г. М. 16, 514.
- Френкльх М. С. 8, 575.
- Хан О. 16, 54—56, 577.
- Ханаев Е. 297, 304, 306, 568.
- Харитонов Л. Я. 577.
- Хейс Ф. Н. 463, 465, 470—472,  
577.
- Херд Д. 147, 577.
- Хитаров Н. И. 577.
- Хлебников Н. С. 473, 577.
- Хлопин В. Г. 5, 6, 246, 249,  
367, 368, 371, 378, 379, 484,  
508—510, 514, 515, 523, 577,  
578.
- Хлопина Т. Н. 570.
- Холмс А. 6, 40, 129, 562.
- Цветков А. И. 295, 578.
- Цейтлин С. Г. 578.
- Чайкина Н. И. 157, 571.
- Чайко М. Н. 180, 569.
- Чердышев В. В. 40, 41, 57, 58,  
95, 192, 377, 379, 524—527,  
530, 578.
- Черешков П. А. 11.
- Черепеников А. А. 578.
- Черпова Н. Н. 573.
- Чугаев Л. А. 491.
- Чухахин М. С. 567, 570, 577.
- Шамов В. П. 576.
- Шапгарев Ф. Л. 571.
- Шапин Л. Л. 565.
- Шахиджанян Л. Г. 478, 577.
- Шац М. М. 8, 169, 172, 533, 543,  
546, 574, 575, 576.
- Шмидт О. Ю. 578.
- Шмонин Л. И. 523, 578.
- Штрассман Ф. 16.
- Шуколюков Ю. А. 254, 256, 293,  
349, 363, 364, 516, 517, 568,  
572, 578.
- Шур Л. С. 386, 571.
- Шуркин К. А. 578.
- Щербаков А. В. 127, 576.
- Щербаков Д. И. 6, 575, 578.
- Щепотьева Е. С. 56, 139, 574.
- Яцмировский К. Б. 578.
- Яценко М. Л. 298, 299, 568, 578.

- Adams W. I. 31, 589.  
Ahrens L. H. 68, 104, 214, 344, 345,  
347, 350, 351, 353, 354, 579,  
586.  
Albee A. L. 588.  
Alburger D. E. 578.  
Aldrich L. T. 199, 247, 249, 250,  
310, 342, 343, 347, 350—353,  
355, 579, 580, 583, 586, 591,  
595.  
Allan D. W. 30, 580.  
Allen E. T. 222, 580.  
Allen N. A. 590.  
Alpher R. A. 221, 225, 227, 537,  
580.  
Alter R. A. 580.  
Anderson E. C. 433, 436, 437, 580.  
Anderson R. H. 595.  
Andrew T. 489, 580.  
Ariel M. 582.  
Armstrong W. B. 442, 580.  
Arnold J. R. 433, 436, 437, 463,  
470—473, 476, 510, 511, 513,  
580.  
Arrhenius S. 442, 580.  
Aston F. 41, 58, 178, 246.  
Audric B. N. 465, 471, 580.  
Aures G. H. 580.  
Baadsgaard H. 326, 562, 580, 585.  
Babler B. J. 489, 588.  
Backenstoss G. 249, 580.  
Bahnisch J. 343, 580.  
Bakken R. 585.  
Bamberger H. 31, 590.  
Barendsen S. W. 452, 453, 456, 458,  
459, 465, 471, 472, 580, 582.  
Baret C. 589.  
Barhard G. R. 174, 580.  
Bartlingck H. 585.  
Bate J. L. 68, 70, 209, 580, 589.  
Bateson S. 497, 498, 586.  
Baucot A. I. 588.  
Baudisch O. 252, 580, 581.  
Bayer C. A. 546, 580.  
Beach A. L. 586.  
Beers R. F. 400, 580.  
Beeston J. M. 490, 581.  
Begemann F. 189, 191, 192, 545,  
547, 548, 581.  
Bell C. S. 463, 473, 581.  
Bell P. R. 581, 590.  
Bennet W. R. 51, 371.  
Bentley W. 413, 594.  
Berggren T. 344, 350, 581.  
Bergner E. 367, 594.  
Bernert T. 399, 405, 581.  
Berthelot H. 497.  
Besairie H. 197, 587.  
Bierl R. 256.  
Biltz W. 54, 252, 581, 586.  
Birch F. 581.  
Bird I. 581.  
Birnbräuer E. 146, 156, 595.  
Bleuler E. 581.  
Boato C. 252, 581.  
Bode H. 486, 489, 490, 585.  
Boiteux H. 301, 590.  
Boltwood B. B. 54, 182, 581.  
Bonner N. A. 584.  
Borst L. B. 581, 584.  
Böttger W. 146, 156, 594.  
Bouissieres G. 418, 581.  
Boyd G. E. 487, 581.  
Bramley A. 581.  
Brandt H. L. 485, 594.  
Brannon H. R. 452, 453, 456, 458,  
459, 461, 581.  
Brawn G. 428, 490, 581.  
Brewer A. K. 246, 252, 580, 581.  
Brody T. K. 179, 581.  
Broecker W. S. 436, 439, 441—445,  
449, 450, 581, 582, 589, 591.  
Brotz R. P. 301, 581.  
Brown H. 488, 581, 585, 586, 588,  
592, 595.  
Bullard E. C. 41, 45, 537, 538, 581.  
Bullwinkell H. J. 359, 581.  
Burbidge E. M. 530, 581.  
Burbidge G. R. 581.  
Burbidge H. 582.  
Burch P. R. 582.  
Burke W. H. 452, 582.  
Burker H. 455, 582.  
Burling R. L. 582.  
Buttlar H. 192, 581.  
Byerly W. M. 595.  
Cady G. H. 584.  
Cameron A. E. 38.  
Campbell N. R. 246, 343, 582.  
Cannon R. S. 45, 582.  
Careri G. 581.  
Carr D. R. 250, 325, 402, 582, 589.  
Chackett K. F. 540, 582.  
Chamberlein O. 582.  
Chapmann R. W. 582.  
Chase R. L. 458, 475, 582.  
Chaundhury P. K. 343, 582.  
Chiorso A. 584.  
Chow T. J. 582.  
Cimmerman Ch. 145, 582.

- Clarke E. W. 430, 482.  
Clover R. N. 590.  
Cobb J. C. 589.  
Collins C. B. 39, 40, 41, 196, 199, 202,  
212, 221, 222, 230, 537, 582.  
Colon J. B. A. 291.  
Cooper S. S. 587.  
Cormier R. F. 362, 582, 588, 592.  
Cossidi J. M. 581.  
Cotton H. 582.  
Craig H. 436—438, 454, 582.  
Crathorn A. R. 452, 582.  
Crooker A. M. 178, 582.  
Crow C. 435, 582.  
Cumming G. L. 233, 235, 593.  
Cunningham B. A. 584.  
Curran S. C. 290, 293, 343, 582,  
590, 591.  
Currie L. A. 547, 582.  
Curtis G. H. 330, 332, 562, 582—  
584.
- Damon P. E. 220, 236, 253, 254,  
329, 582, 583.  
Danyluk S. S. 592.  
Das Gupta A. K. 350—353, 595.  
Davis C. 199, 352, 372, 579, 580,  
583, 595.  
Delaney C. F. 583.  
Delibrias G. 589.  
Demay A. 199, 583.  
Dempster A. 28, 583.  
Deutsch S. 496, 499, 501, 505, 583.  
Devaputra D. 583.  
De Vries A. E. 586.  
De Vries H. 439, 452—456, 459,  
460, 483, 486.  
Dibeller V. H. 38, 583.  
Dixon D. 485, 582, 583.  
Doak J. B. 579, 591.  
Drayer R. 147, 156, 491, 586, 595.  
Drever R. 590, 591.  
Dubey V. 370, 583.  
Dyrssen D. 418, 583.
- Eberhardt P. 219, 545, 547, 548,  
581, 583.  
Ebert K. H. 547, 583.  
Eckelman W. 68, 583, 589, 590.  
Edwards G. 147, 156, 347, 583.  
Ehrenberg H. F. 43, 583.  
Eklund E. 343, 584.  
Eklund S. 343, 583.  
Ellsworth H. V. 193, 506, 507, 583.  
Emelens C. H. 595.  
Endt P. M. 583.
- Epstein S. 590.  
Ericson G. S. 402, 583.  
Evans R. D. 246, 371, 415, 579,  
584, 585, 594.  
Eve A. S. 415, 584.  
Everenden I. F. 555, 582, 584.  
Ewald H. 174, 349, 351, 363, 584.  
Ewing 583.  
Exley G. S. 595.
- Fairbairn H. W. 74, 387, 581, 584,  
588, 592.  
Faltings V. 452, 456, 584.  
Farquhar R. M. 125, 222, 223, 230,  
233, 235, 249, 250, 537, 580,  
582, 593, 594.  
Farragi H. 497, 584.  
Farrar R. L. 260, 280, 584.  
Farwool G. 582.  
Faul H. 197, 217, 529, 538, 584,  
588.  
Faust W. R. 584.  
Fenner C. N. 584.  
Fergusson J. J. 436, 439, 452, 453,  
456—461, 584, 592, 593.  
Ferradini C. 418, 581.  
Fireman E. L. 432, 547, 548, 584.  
Fischer F. 595.  
Fischer S. A. 146, 490, 584.  
Fleming W. H. 28, 254, 255, 515,  
584.  
Flinta J. 343, 584.  
Floyd J. J. 581, 584.  
Flugge S. 58, 81, 584.  
Folinsbee R. E. 328, 580, 584.  
Forsyth W. J. C. 445, 584.  
Fowler W. A. 581.  
Föyn E. 394, 415, 584.  
Franchetti S. 584.  
Fred M. 581.  
Fritze L. 343, 584.  
Funt B. L. 592.  
Furmann N. H. 490, 584.  
Furry N. H. 105, 584.
- Gabriel M. 581.  
Gady J. 260, 280, 584.  
Garbe S. 584.  
Garner C. S. 29, 584.  
Gast P. M. 359, 363, 364, 584.  
Geilmann W. 486, 487, 489—491,  
585.  
Geiss J. 261, 489, 537, 544, 548,  
581, 583, 585.  
Gentner W. 257, 321, 329, 330, 332,  
585.

- Gentry C. 489, 580.  
Gereel M. V. 592.  
Geyer R. 490, 585  
Ghiorso A. 584.  
Gilletty B. J. 68, 70, 580, 585, 589.  
Gilpatric L. O. 593.  
Giovanozzi M. 584.  
Glass G. J. 587.  
Gleditsch E. 131, 249, 585.  
Goebel K. 249, 580, 585.  
Goel P. S. 510, 511, 585.  
Goldberg E. D. 488, 490, 522, 581, 585, 592.  
Goldich S. S. 309, 310, 326, 327, 585.  
Goldschmidt V. M. 104, 170, 342, 344, 585.  
Good M. L. 585.  
Goodman C. 375, 381, 384, 385, 400, 580, 584, 585, 587.  
Gorinkle L. G. 353, 579.  
Gottfried D. 74, 582, 587.  
Graf T. 249, 585.  
Gralon L. C. 585.  
Gray S. A. 585.  
Griffin C. E. 589.  
Grimaldi W. S. 413, 594.  
Grosse A. W. 580.  
Groth W. 105.  
Grüner G. W. 333, 585.  
Gudden B. 499, 501, 586.  
Guldner N. G. 585.  
Gutenberg B. 540, 586.
- Hahn O. 54, 343, 343, 586.  
Haigh O. 473, 586.  
Hall N. F. 104, 593.  
Hamaguchi H. 543, 546, 586.  
Hamberg A. 74, 586.  
Hamilton J. C. 592.  
Haring A. 461, 586.  
Harrison H. C. 589.  
Hastings J. J. 594.  
Havens W. W. 595.  
Haxel O. 343, 586, 587.  
Hayase J. 496, 565, 586.  
Hayden M. 250, 260, 286, 287, 541, 543, 586.  
Hayes F. N. 463, 464, 473, 477, 478, 581, 586.  
Hayle F. 581.  
Headridge J. 489, 586.  
Hecht F. 586.  
Heczen 583.  
Hee A. 504, 586.  
Heintz J. 587.  
Heiss J. 586.  
Hell D. C. 590.  
Hemmendinger A. 342, 586, 594.  
Henderson G. H. 495, 497, 502—504, 586.  
Herman R. C. 221, 227, 301, 580, 586.  
Herr W. 485, 488, 490, 491, 493, 586, 587.  
Herrnegger E. 413, 586.  
Herzog L. F. 294, 347—349, 360, 363, 364, 579, 582, 586, 592.  
Hess D. C. 174, 249, 261, 489, 544, 545, 547, 549, 581, 585, 586, 595.  
Hevesy G. 104, 145, 246, 586, 587, 691.  
Hewett D. 587.  
Heyrovsky J. 490, 587.  
Hibbits J. O. 587.  
Hiebert R. D. 586.  
Higinbotham W. A. 458, 475, 582.  
Hillebrandt W. 104, 587.  
Hinterberger H. 174, 486, 491, 584, 587.  
Hirschberg D. 583.  
Hirst B. 586.  
Hirzel O. 587.  
Hiskey C. F. 489, 587.  
Hobby R. 145, 197, 587.  
Holland H. D. 74, 386, 395, 409, 429, 587.  
Holmes A. 41, 45, 68, 71, 127, 128, 196, 197, 200, 219, 220, 370, 519, 537, 538, 551, 555, 583, 587.  
Holmyard E. I. 147, 592.  
Holyk W. K. 579, 586.  
Hopson C. A. 583, 595.  
Horstmann F. 344, 345, 362, 587.  
Houtermans F. G. 189, 192, 219, 220, 225, 537.  
Huizenga I. K. 580.  
Huntley H. E. 546, 587.  
Hurd L. C. 489, 490, 588.  
Hurley P. M. 74, 347, 354, 369, 375, 381, 384, 385, 387, 389, 390, 553, 581, 584, 585, 588, 592.  
Huster F. 580.  
Hutton C. O. 588.
- Inghram M. E. 174, 249, 250, 281, 350, 519, 586, 588, 591, 595.  
Isaak N. 192, 395, 406, 418, 421, 581, 588.

- Jacobs J. A. 580, 588.  
 Jedrzejewski C. R. 498, 501, 588.  
 Jeffrey P. M. 310, 357—359, 588.  
 Jeffreys H. 537, 588.  
 Jensen K. J. 544.  
 Jolliffe A. W. 380, 588.  
 Joly J. 392, 416, 495, 499, 500, 588.  
 Jones E. C. 177.  
 Jones E. G. 594.  
 Jourdan W. H. 590.  
 Jungermann J. 582.  
  
 Kalmann S. 146, 588.  
 Kann B. 588.  
 Karlik B. 413, 584, 586.  
 Keevil N. B. 45, 232, 366, 374, 380, 388, 583, 588, 589.  
 Kemmerich M. 586.  
 Kerr P. F. 43, 194, 197, 588.  
 Kerr-Lawson D. E. 497, 588.  
 Kharkar D. P. 585.  
 Kienberger C. A. 28, 588.  
 Kip A. F. 583.  
 Kipper P. 583.  
 Kirsch G. 506, 588.  
 Kirschenbaum A. D. 580.  
 Kistler R. 584.  
 Kjellberg G. 580.  
 Klarns M. M. 579.  
 Kley W. 321, 585.  
 Kluyver J. C. 583.  
 Knopf A. 588.  
 Kocher H. 351, 588.  
 Koczy F. F. 394, 395, 400, 412—415, 537, 589.  
 Kopfermann H. 586.  
 Kovarik A. F. 31, 523, 589.  
 Kröll V. St. 399, 400, 402, 405, 424, 425, 429, 521, 589.  
 Kuenen P. H. 429, 430, 589.  
 Kulp J. L. 43, 68—71, 74, 197, 199, 203, 250, 253, 254, 325, 329, 346, 362, 363, 395, 400, 402, 409, 414, 429, 435, 436, 450, 553—555, 580, 582, 585, 587—590, 595.  
 Kurbatov I. D. 580.  
 Kurbatov L. 520, 521, 589.  
 Kuroda P. K. 87, 589.  
  
 Ladenburg R. 434, 589.  
 Lambert R. 589, 590.  
 Lane A. C. 506, 507, 583, 589.  
 Lang A. 582.  
 Lange G. 585.  
 Langham W. H. 586.  
  
 Larsen E. S. 186, 374, 380, 388, 588, 589, 595.  
 Larson Q. V. 487, 589, 581.  
 Leger C. 467, 589.  
 Leland W. T. 587.  
 Lewine C. A. 29, 589.  
 Lewis G. 343, 490, 581, 589.  
 Libby W. F. 343, 431—438, 443, 447, 451, 454, 480, 485, 547, 582, 589, 591, 595.  
 Lindner R. 110, 589.  
 Lingane J. J. 490, 590.  
 Linnenbom V. J. 590.  
 Lipson J. J. 256, 257, 261, 287, 331, 333, 541, 580, 584, 590, 592.  
 Lohman H. 430, 590.  
 Long A. 465, 471, 580, 584.  
 Long L. E. 359, 589, 590.  
 Longinelli A. 505, 583.  
 Longstrup M. 246, 587.  
 Lo Surdo A. 590.  
 Lowson R. 587.  
  
 Mache H. 31, 590.  
 Macnamara J. 515, 590.  
 Mages F. G. 458, 475, 590.  
 Markus F. 252, 581.  
 Marshall R. R. 227, 542, 544, 548, 590.  
 Martin R. 489, 490, 547, 590.  
 Mason G. W. 592.  
 Masson W. B. 584.  
 Mathews C. M. 522, 590.  
 Mattauch J. 342, 590.  
 Mavrodincanu R. 301, 590.  
 May J. 594.  
 Mayne K. J. 257, 261, 268, 544, 545, 553, 595.  
 Maynet R. J. 592.  
 McCalley E. S. 580.  
 McCrady E. 45, 105, 590.  
 McCrea J. 590.  
 McGregor A. M. 579.  
 McGregor M. H. 343, 353, 590.  
 McKinney C. R. 174, 590, 592.  
 McNair A. 248, 485, 583, 590.  
 McNally J. R. 177, 590.  
 Meinschein W. G. 452, 455, 582.  
 Mela H. 230, 592.  
 Meloche V. W. 489, 490, 584, 587, 590.  
 Merz E. 485, 488, 490, 491, 493, 586.  
 Meyer R. 590.  
 Meyer S. 489, 490, 590.

- Miller D. S. 589.  
Mitchell R. L. 344, 345, 590, 591.  
Moberg E. G. 583.  
Mohler F. 38, 583.  
Molouf E. E. 489, 490, 591.  
Molyk A. 290, 461, 590, 591.  
Morrison P. 591.  
Moss R. J. 365, 591.  
Mousuf A. K. 249, 250, 260, 280, 591, 593.  
Muguet A. 523, 591.  
Mülhoff W. 343, 591.  
Müller H. 147, 581, 591.  
Müller M. 594.  
Mullins L. J. 591.  
Münnich K. O. 448, 591.  
Murakawa K. 177, 591.  
Murphey B. F. 591.
- Nakanischi M. 394, 413, 415, 591.  
Naldrett S. N. 485, 486, 591.  
Narsappaya N. 585.  
Natirajam V. 585.  
Neeb R. 489, 491, 585.  
Ney R. 584.  
Nicolaysen L. O. 90, 98, 99, 353, 591, 595.  
Nier A. O. 29, 38, 42—44, 187, 196, 199, 200—202, 209, 217, 224, 246, 247, 249—252, 255, 256, 326, 336, 337, 345, 349, 579, 585, 587, 591, 594.  
Nockolds S. R. 344, 345, 591.  
Noddack J. 170, 315, 319, 320, 486—490, 591.  
Noddack W. 170, 315, 319, 486—490, 591.  
Noll W. 346, 351, 591.  
Norrington O. 147, 591.  
Norton J. 253, 591.  
Nydal R. 453, 591.
- Oeschger H. 452, 458, 459, 461, 587.  
Olson E. A. 441—445, 449, 581, 591.  
Orbain G. 343, 591.  
Ottenmann J. 147, 156, 591.
- Paganelli M. 591.  
Paneth F. 147, 367, 371, 545, 587, 596.  
Parrigh W. 591.  
Patterson C. 30, 38—41, 170, 220, 541, 542, 544, 549, 582, 586, 592, 595.  
Pekola J. S. 584.
- Pelchowich J. 473, 592.  
Peppard D. E. 29, 592.  
Perlman M. L. 28, 29, 594.  
Perry M. 595.  
Peters B. 371, 585, 592.  
Peters C. 104, 585.  
Peters R. 591.  
Peterson R. C. 488, 592.  
Petterson H. 393—395, 409, 412, 425, 429, 521, 584, 592.  
Pfozter G. 433, 592.  
Philbrick F. A. 147, 592.  
Phair G. 230, 592.  
Picciotto E. 192, 395, 406, 418, 421, 425, 522, 581.  
Piggot C. S. 187, 393, 395, 397, 400, 427, 583, 585, 588, 589, 592, 595.  
Pinson W. H. 347, 349, 357, 359, 361, 423, 579, 581, 582, 586, 588, 592.  
Pool M. L. 580.  
Poole J. H. 496, 501, 592.  
Potratz H. A. 580.  
Präg R. 585.  
Preuss A. F. 490, 590.  
Pringle R. W. 463—465, 470, 473, 475, 478, 479, 592.
- Quareni G. 591.  
Quill L. 580.  
Quiller B. 131, 585.
- Raff P. 301, 581.  
Raftter T. A. 436, 438, 439, 448, 449, 452—454, 467, 492, 593.  
Ramsay W. 366, 371, 593.  
Rankama K. 104, 138, 252, 593.  
Rayleigh lord 593.  
Reasbeck R. 544, 591, 593.  
Reed G. W. 544, 545, 586, 593.  
Reid A. F. 580.  
Reppe W. 467, 593.  
Revelle R. 436, 593.  
Reynolds J. H. 256, 257, 310, 314, 320, 328, 330, 331, 541, 582, 584, 590, 593.  
Richards Th. W. 104, 593.  
Riedel B. 402, 593.  
Robinson S. C. 582.  
Rogers B. S. 586.  
Roll I. D. 249, 586.  
Rona E. 394, 413, 415, 584, 593.  
Rose J. L. 178, 593.  
Rosenquist J. T. 90, 583.  
Rothenbach M. 343, 586.

- Roulston K. 592.  
 Rowlands S. 246, 595.  
 Rubey W. W. 400, 593.  
 Rüdorff W. 301, 593.  
 Rulfs Ch. L. 489, 490, 590.  
 Russell R. D. 40, 42, 125, 127, 222,  
     223, 225, 230, 231, 233, 235,  
     249, 250, 260, 261, 580, 582,  
     593, 594.  
 Rutherford E. 499, 500, 588, 593.  
  
 Sahama Th. G. 30, 104, 593.  
 Sallar V. 593.  
 Salmon L. 350, 594.  
 Samos G. 442, 593.  
 Sandell E. B. 491, 593.  
 Sanderman L. A. 415, 593.  
 Sanders P. C. 586.  
 Santangelo M. 581.  
 Sasaki S. 593.  
 Sauerbrunn R. D. 491, 593.  
 Sawyer G. A. 247, 249, 593.  
 Schaeffer O. A. 547, 593.  
 Schiebold E. 38, 593.  
 Schlundt H. 593.  
 Schmidt H. 175, 594.  
 Schott W. 429, 430, 594.  
 Schubert J. 442, 580.  
 Schuch R. L. 586.  
 Schuknecht W. 146, 156, 594.  
 Schüler H. 177, 594.  
 Schültze T. 147, 594.  
 Schumacher E. 347, 350, 352, 360,  
     544, 594.  
 Schumb W. C. 252, 594.  
 Schurinner R. 594.  
 Schwarzer D. 548.  
 Schweckendick W. 467, 593.  
 Seaborg G. 28, 29, 584, 589, 594.  
 Segre F. 582.  
 Seliger H. 485, 594.  
 Seroin C. 523, 591.  
 Shillibeer H. A. 250, 261, 593,  
     594.  
 Sicmond R. S. 453, 591, 593.  
 Signer P. 256, 594.  
 Silver U. 592.  
 Silverts A. 367, 594.  
 Smales A. A. 68, 345, 350, 587,  
     594.  
 Smith A. P. 146, 413, 594.  
 Smoller B. 594.  
 Smythe W. R. 252, 594.  
 Soddy J. 267, 531, 594.  
 Sparks F. W. 496, 586.  
 Spiers F. W. 249, 594.  
  
 Standil S. 592.  
 Stanley J. P. 41, 45, 537, 538, 581.  
 Starik I. 54, 67, 72, 594.  
 Stevens R. E. 344, 349, 594.  
 Stewart D. 413, 594.  
 Stout R. W. 594.  
 Stranathan R. K. 178, 593.  
 Strassman F. 54, 55, 343, 584, 586,  
     594.  
 Ström K. M. 414, 594.  
 Strütt R. J. 254, 369, 371, 594.  
 Studier N. H. 592.  
 Suess H. E. 247, 361, 436, 442, 452,  
     455, 461, 468, 471, 530, 593—595.  
 Suttle A. D. 485, 595.  
 Sworykin A. 63, 595.  
  
 Taggart M. S. 581.  
 Tamman G. 63, 146, 147, 156, 595.  
 Tarrant G. T. 585.  
 Taylor S. R. 595.  
 Taylor T. J. 174, 294, 595.  
 Thode H. 254, 255, 515, 584, 590.  
 Thomassen L. 104, 585.  
 Thomasson P. 121, 595.  
 Thompson E. G. 246, 595, 580.  
 Thompson R. J. 583, 591.  
 Thomson J. J. 342, 595.  
 Thomson S. G. 342, 544, 545, 595.  
 Tiede E. 146, 156, 595.  
 Tilton G. R. 43, 98, 99, 146, 175,  
     199, 207, 240, 354, 357, 359,  
     579, 580, 583, 592, 595.  
 Tomkins F. L. 581.  
 Tomlinson R. H. 350—353, 595.  
 Töpelmann H. 156, 595.  
 Tougarinoff B. 489, 595.  
 Travers M. W. 366, 374, 592, 595.  
 Treadwell W. D. 489, 590.  
 Tribalat S. 490, 595.  
 Turchinetz W. 592.  
 Turekian K. 346, 589, 595.  
 Turkevich A. 544, 545, 586, 592.  
 Turnbull L. G. 495, 598.  
  
 Urey H. C. 147, 156, 347, 530, 541,  
     583, 590, 595.  
 Urry W. D. 367, 371, 393—397,  
     400, 409, 413, 415, 423, 427,  
     429, 583, 591—593, 595.  
 Utterback C. L. 417, 593.  
  
 Van Slyke D. D. 454, 596.  
 Varicak M. 596.  
 Vilašek E. 548, 596.

- Volchok H. 400, 402, 414, 435, 589, 596.  
Voshage H. 587.  
Wäffler H. 587.  
Walcher W. W. 580.  
Walling E. 342, 343, 362, 586, 594, 596.  
Walton A. 581.  
Walton G. R. 436, 439, 486, 596.  
Wänke H. 547, 548, 583, 596.  
Wasserburg G. J. 250, 256, 260, 286, 287, 298, 325, 541, 543, 596.  
Weaver B. 581.  
Webster R. K. 345, 347, 350, 361, 589, 594, 596.  
Wedepohl K. H. 30, 596.  
Weibke F. W. 480, 585.  
Weinhouse S. 580.  
Weizsäcker C. F. 246, 596.  
Wells W. H. 349, 580, 594.  
Wetherill G. W. 68, 196, 199, 214, 249, 250, 251, 254, 255, 260, 261, 309, 325, 342, 343, 355, 515, 579, 580, 583, 595, 596.  
White J. R. 489, 490, 596.  
White M. G. 591.  
Whitting F. B. 354, 579, 586.  
Wickman F. E. 71, 362, 596.  
Wiedenbeck M. L. 247, 249, 343, 590, 593.  
Wiegand C. 582.  
Wiesner K. 415, 596.  
Wilgain S. 426, 589, 592.  
Willard H. H. 146, 596.  
Williams D. L. 478, 596.  
Williams G. 371, 596.  
Williams M. 581.  
Willis E. H. 439, 596.  
Wilson G. T. 30, 196, 199, 202, 223, 224, 231, 233, 593, 596.  
Wilson H. W. 582, 590.  
Wingfield H. C. 491, 596.  
Wolfgang R. L. 547, 582.  
Wood A. 582.  
Wood B. 246, 343, 366, 367, 596.  
Wylie A. W. 596.  
Yoe J. H. 491, 596.  
York D. 590.  
Zähringer J. 257, 547, 585, 593.  
Zannier H. 301, 593.  
Zaydel A. H. 180, 596.  
Zeitler G. 316, 319, 320, 591.  
Zerahn K. 591.  
Zimmens K. E. 54, 55, 58, 81, 584, 596.
-

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная геохронологическая шкала 551—564.  
 Абсолютный возраст, верхний предел 334.  
 Абсолютный гамма-счет 248.  
 Авторадиография 11.  
 Активационный анализ 144, 350.  
 Активированный уголь 269.  
 Активный, изотопы 9.  
 — постоянная распада 21.  
 Актинон, миграция 64, 67.  
 — определение 55.  
 — период полураспада 21.  
 Актиноуран, образование 28.  
 — происхождение 29.  
 Акцессорные минералы 53, 31, 240.  
 — — методы анализа 137.  
 Алкилбензолы 464.  
 Альфа-гелиевый метод 389.  
 Альфа-пробег 13.  
 — соотношение Брегга—Климана 494.  
 Альфа-свинцовый метод 186.  
 Альфа-спектр 14.  
 Альфа-треки 10, 12, 13.  
 Альфа-частицы 13.  
 — ионизирующее действие 495.  
 Аномальный свинец 230.  
 Аргон, адсорбированный 253.  
 — атмосферный 252—255.  
 — воздушный 253, 262, 263, 281.  
 — диффузия в минералах 316, 320, 332.  
 — избыточный 253.  
 — изотопы 252.  
 — космический 255.  
 — методы выделения 260—263.  
 — — определения, активационный анализ 290—293.  
 — — изотопным разбавлением 280—290.  
 — — — объемный 275—280.  
 — — — с тепловым манометром 293, 294.  
 — — — точность 271, 273, 274, 278, 282, 283, 287.  
 — — очистки 266—269, 271.  
 — оклюдированный 253.  
 — остаточный 315, 319.  
 — положение в кристаллической решетке 314, 317, 328  
 — радиогенный 252, 319.  
 — распределение в монокристаллах 314, 315.  
 — распространенность 252.  
 Аргон<sup>36</sup> 247, 252, 281, 283, 285.  
 Аргон<sup>37</sup> 297.  
 Аргон<sup>38</sup> 247, 262, 286, 287.  
 Аргон<sup>40</sup> 246, 252.  
 — образование 246, 247, 252.  
 — сечение захвата тепловых нейтронов 290.  
 — сохранность (см. Сохранность аргона).  
 — содержание в атмосфере 252.  
 Аргоновый метод, возраст метеоритов 544, 545.  
 — — определение времени метаморфизма 335—336.  
 — — основы 246, 247.  
 — — относительная ошибка 258, 274, 308.  
 — — применимость к галькам 336, 337.  
 — — — к глаукопитам 329—334.  
 — — — к глинам 336, 339.  
 — — — к илам 336.  
 — — — к микроклину 319, 321, 322.  
 — — — к осадочным породам 329.  
 — — — к песчаникам 336, 339.  
 — — — к полевым шпатам 309—329.  
 — — — к породам 329, 334—337.

- — — к спльвину 329—334.  
 — — — к слюдам 309—329.  
 — — систематическая ошибка 259, 260, 274.  
 — — сохранность радиогенного аргона 309, 317—340.  
 — — уравнение для вычисления возраста 257.  
 Архей 564.  
 Ассоциированные минералы 187.  
 Атмосферный аргон 252, 262, 263.  
 $\text{Xe}^{129}$  516.  
 Атом отдачи 83, 90.  
 Атомарный свинец 104.  
 Атомные взрывы 436, 438, 439.  
 Атомный вес обыкновенного свинца 45.  
 — — свинца 104.  
 — — углерода 431.
- Базальт**, распространенность свинца 30, 37.  
 — — тория 30, 48.  
 — — урана 30, 48.  
 Берилл, определение возраста 370.  
 Берилловый метод определения возраста 510.  
 — — — уравнение 511.  
 — — — скорости седиментации 512.  
 Бериллий, образование 510.  
 — содержание в осадках 512.  
 — удельная активность 512.  
 Бета-лучи 14.  
 Бета-распад 14, 247.  
 Бета-спектр 14.  
 Бета-частицы 14, 451.  
 Биотит, определение возраста 309, 315, 503.  
 Брегга правило 13, 14, 81.  
 Брегга—Климана правило 494.  
 — соотношение 494.
- Введение поправок в свинцовом методе**, по ассоциированным галенитам 204.  
 — — — — по вычислениям 205—212.  
 — — — — по обыкновенному свинцу 186, 218.  
 — — — — по первичному свинцу 187, 205.  
 — — — — по примесному свинцу 187, 208.  
 — — — — по рудному свинцу 204, 218.
- Величина гелиевой сохранности 374, 375, 380.  
 Вертикальное распределение в морских осадках железа 404, 410.  
 — — — — лония 404, 409, 410.  
 — — — — кальция 404, 409, 410.  
 — — — — марганца 404, 410.  
 — — — — радия 404, 410.  
 — — — — тория 404, 410.  
 — — — — урана 404, 410.  
 Верхний кембрий 554.  
 — предел возраста Земли 530, 531.  
 — — — элементов 530.  
 Винкит, выщелачивание изотопов 73, 79, 81.  
 — методы анализа 143.  
 — определение возраста 202.  
 — сублимация свинца 107, 108.  
 — характеристика 36.  
 — химический состав 36.  
 — эмапирование 62.  
 Влияние метаморфизма на возраст 214, 215, 334, 335, 529.  
 Внутренние части земли 530.  
 Внутренняя структура минералов 58, 66, 75.  
 Водород, изотопы 432, 547.  
 Воздействие излучений на минералы 74, 80, 88.  
 Возгонка изотопов, метод 103.  
 Возникновение ядер элементов 541.  
 Возраст, аномальных галенитов 231, 235.  
 — аргоновый 246.  
 — атмосферы 540.  
 — влияние вторичных процессов 51, 52, 67—70, 90, 126.  
 — вторичных урановых минералов 522.  
 — — — — по соотношению активности к радю 523.  
 — — — — — лония к урану 524.  
 — — — — — радия к урану 523.  
 — гелиевый 363.  
 — гранитов 245.  
 — древних участков земной коры 39, 40, 529.  
 — Земли 39, 528.  
 — — верхний предел 530, 531, 537.  
 — — — начальный момент летоисчисления 530.  
 — — — нижний предел 529, 549.  
 — — по данным радиоактивных методов 549.  
 — — по земному веществу 531, 534—539, 549.

- Возраст Земли метеоритам 541—543, 549.  
 — — по породам 539, 549.  
 — — по свинцовым минералам 535—537, 549.  
 — земной коры 529.  
 — изотопный свинцово-урановый 187.  
 — изотопов свинца 531.  
 — К<sup>40</sup> 530.  
 — марганцевых конкреций 520, 521.  
 — метеоритов 540.  
 — — время возникновения ядер элементов 541.  
 — — — дифференциации вещества 541.  
 — — — образования планетарных тел 541.  
 — — — охлаждения планетарного тела 543.  
 — — — раскола родительского тела 546, 547.  
 — — железных 542.  
 — — каменистых 542—545.  
 — минералов, введение поправок 67—71, 195, 203—212.  
 — — свинцовых 217, 223, 229, 235.  
 — — ториевых 200, 201.  
 — — урановых 196, 197.  
 — морских осадков, по Ве<sup>10</sup> 510—513.  
 — — — по понию 435.  
 — — — по радиоуглероду 435.  
 — наиболее древних пород 529.  
 — окаменелых костей, метод определения 524.  
 — — по соотношению актиния к раднию 524.  
 — поверхностных океанических вод 436.  
 — по плеохроическим ореолам 493—506.  
 — — — метод Гендерсона 495, 497, 498.  
 — по удельной активности свинца 189.  
 — рудных свинцов 218, 223, 229.  
 — — — аномальных 230, 233, 234.  
 — свинцово-свинцовый 189.  
 — свинцово-урановый 182.  
 — свинцовой руды 218, 237.  
 — свинцовый, влияние аналитических погрешностей 209, 222.  
 — — — выноса свинца 126, 213, 215.  
 — — — урана 126, 213.  
 — — — выщелачивания 90.  
 — — — потери членов радиоактивных рядов 67—71, 90, 126.  
 — — — привноса свинца 127, 195, 210.  
 — — — привноса урана 127, 215.  
 — — — эманирования 67—69.  
 — урана 530.  
 — элементов, верхний предел 529.  
 Время дифференциации метеорного вещества 541.  
 — метаморфизма земного вещества 529.  
 — образования Земли 531, 539.  
 — — земной коры 531.  
 — — метеоритов 540—547.  
 — — протопланет 541.  
 — отторжения свинцовой руды 237.  
 — охлаждения планетарного тела 543.  
 — раскола родительского тела метеоритов 546—548.  
 — существования Земли 549.  
 Вторичные минералы, определение возраста 523, 524.  
 — — соотношение изотопов 523.  
 — — урановые 522.  
 — — характеристика 523.  
 Вторичные процессы, влияние на возраст 51—53, 67—71, 102, 103, 126—132.  
 Выбор значений возраста 131, 132, 212.  
 Выделение аргона из биотита 311, 313.  
 — — из мусковита 313.  
 — — из флогопита 313.  
 — — прямым плавлением 263, 264.  
 — — сплавлением с бурой 261.  
 — — — с металлическим кальцием 261.  
 — — — с перекисью натрия 261.  
 — — — с содой 260.  
 — — — со щелочами 261.  
 — изотопов тория на оксалате кальция 420.  
 — — — отделение от полония 420.  
 — радия 135—137, 423.  
 — свинца 149—164.  
 — тория 141—145, 421, 422.  
 — урана 137, 141—145, 422.  
 — эманации из кристаллической решетки 61.  
 Вынос радиоактивных изотопов 52, 130, 132.  
 — — — влияние на возраст 68, 69, 214.

- — — выщелачиванием 71—90, 132.
- — — растворением 71—90.
- свинца, влияние на возраст 90, 128, 131, 213, 214.
- урана, влияние на возраст 128, 131, 213, 214.
- Вычисление изотопного состава примесного свинца 209, 211.
- Выщелачиваемость, влияние энергии ядер отдачи 74—80, 90.
- из виикита 73, 79, 81.
- — подкисленными растворами солей 81.
- — радиотория 79.
- — радия 81.
- — раствором  $\text{CaCl}_2$  81.
- — раствором  $\text{KCl}$  79.
- — редких земель 81.
- — тория 79, 81.
- — тория X 79, 81.
- — урана 79, 81.
- из монацита 84, 86, 89, 95, 99.
- — в зависимости от концентрации серной кислоты 92, 95.
- — — — соляной кислоты 91, 95.
- — — — соды 91.
- — — — хлористого кальция 81.
- — — — хлорного железа 93, 98.
- — подкисленным раствором  $\text{KCl}$  80.
- — радиотория 78, 90, 92, 95, 96.
- — радия 80, 81, 91.
- — раствором  $\text{KCl}$  78, 95.
- — редких земель 80, 81, 91, 92.
- — свинца 89, 99.
- — тория 73, 78, 80, 81, 91, 92, 95, 96.
- — тория X 73, 78, 80, 81, 91, 92.
- — урана 78, 80, 81, 91, 92, 95.
- из торита 73.
- из уранинита 87, 98.
- — актиния X 87, 88.
- — радиотория 96.
- — радия 87, 88.
- — свинца 98.
- — тория 96, 101.
- — тория X 87.
- — урана 101.
- из ферриторита 89.
- — радиотория 89.
- — тория X 76, 77, 78, 89.
- из хлопинита 73, 75.
- метод изучения 71.
- понятие 52, 71.
- предельная 93, 94, 97.
- продуктов распада 72.
- радия 73.
- раствором соды 88.
- редких земель 80, 81.
- — — из виикита 81.
- — — из монацита 80, 81, 91, 92.
- свинца 97.
- тория 96.
- тория X 91.
- урана 73.
- Выщелачивание, влияние на возраст 126—132.
- водой 74, 75, 87, 88.
- динамическое 72, 83.
- кинетика 84, 85.
- механизм 67—79.
- повторное 75—77.
- — путем десорбции 91, 93.
- раствором кислоты 85—92.
- — соли 79—81.
- с применением радиоактивных индикаторов 94.
- стадии 72.
- статическое 72.
- Газовое усиление 15.
- Галенит 114, 117, 229, 231.
- Гамма-активность калия 247.
- Гамма-излучение 16.
- Гамма-переход 16.
- Гейгера—Мюллера счетчик 10, 15.
- Гейгера—Неттола соотношение 494.
- Гелиевый метод, возраст аксессуарных минералов 384.
- — — гранатов 382, 383.
- — — магнетитов 385, 389.
- — — метамиктных минералов 386—388.
- — — по породам 370, 371, 375.
- — — уранинитов 371.
- — источники ошибок 368, 371.
- — критерий применимости 371—373, 376.
- — основы 24, 365.
- — уравнение 368, 369.
- — шкала возраста 371.
- Гелий в метеоритах 544, 545.
- в минералах 377.
- в породах 370, 371, 377, 388.
- диффузия 371.
- — через стекло 371.
- — захват из магмы 377, 379.
- — изысканный 253, 377—381.
- космический 547.

- Гелий, миграционная способность 365, 369.  
 — теплоты диффузии 371—373, 376.  
 — улетучиваемость из метеоритов 545.  
 — — — при нагревании 366, 367.  
 — — — при размельчении минерала 365, 366.  
 — — — при хранении 366.  
 — фактор сохранности 373—375.  
 Геологический возраст, архангельский 559.  
 — — батский 557, 562.  
 — — верхнекарбонный 554.  
 — — верхнекембрийский 554.  
 — — верхнемеловой 554.  
 — — верхнепалеозойский 558.  
 — — верхнесилурийский 558.  
 — — верхнеэоценовый 557.  
 — — верхнеюрский 554.  
 — — доверхнекембрийский 554.  
 — — додевонский 559.  
 — — докобленецкий 559.  
 — — досеноманский 557.  
 — — досреднедевонский 559.  
 — — нижнекарбонный 554.  
 — — нижнепермский 554.  
 — — палеоценовый 554.  
 — — плиоплейстоценовый 554.  
 — — постверхнелудловский 559.  
 — — постверхнепалеозойский 558.  
 — — постдевонский 559.  
 — — постнижнедевонский 554.  
 — — постнижнекарбонный 554, 558.  
 — — постнижнекембрийский 559.  
 — — постнижнепермский 558.  
 — — постнижнеюрский 557.  
 — — постпермский 558.  
 — — постсреднедевонский 558, 559.  
 — — посттриасовый 557.  
 — — постэйфельский 559.  
 — — постюрский 557.  
 — — среднедевонский 554, 558.  
 — — среднемеловой 554.  
 — период, девонский 552, 554, 555.  
 — — кембрийский 552.  
 — — меловой 552, 554.  
 — — ордовикский 552—554.  
 — — пенсильванский 554.  
 — — пермский 552, 554.  
 — — силурийский 552, 554.  
 — — третичный 554.  
 — — триасовый 552, 554.  
 — — четвертичный 555.  
 — — юрский 552, 554.
- Геохимическая характеристика свинца 39—51.  
 — — тория 30—32.  
 — — урана 28—31.  
 Геохронологическая шкала, докембрийская часть 560.  
 — — палеозойская часть 554, 560.  
 — — постдокембрийская 552, 555, 560.  
 Глаукоциты, потеря аргона 329—334.  
 — применимость 329—334.  
 — сохранность калля 333.  
 Глобигериновые илы, содержание радия 393.  
 Глубоководные морские осадки, отношение радия к урану 394.  
 — — — скорость седиментации 397.  
 — — — содержание радиоактивных изотопов 394.  
 Голубой ил, содержание радия 393.  
 Гомогенизация форм нахождения свинца 162, 163, 166.  
 Графит, методы анализа 155.  
 — распространенность свинца 30.  
 — — тория 30.  
 — — урана 30.  
 — сублимация свинца 108.  
 Гранодиорит, содержание свинца, тория, урана 30.  
 Гуминовые кислоты 445.
- Датирование глубоководных морских осадков, радиоуглеродное 435.  
 — свинцовых руд 217.  
 Двоокись углерода, радиоактивная 432.  
 Деление в природе, спонтанное 9, 16, 17.  
 — тория 515.  
 — — период полураспада 515.  
 — — урана 514.  
 — — период полураспада 516.  
 Динамическое выщелачивание из монацита 84—86.  
 — — метод 83.  
 — — радиотория 86.  
 — — редких земель 86.  
 — — тория X 86.  
 Дифференциация Земли на оболочки 39, 530.  
 — земного вещества 529.  
 — метеоритного вещества 541.

- Диффузия аргона в биотите 311, 313, 314.  
 — — в лепидолите 314.  
 — — в металле 310.  
 — — в микроклине 319, 322, 323.  
 — — в микроклиншертите 319.  
 — — в мусковите 310—314.  
 — — в ортоклазе 319.  
 — — в полевом шпате 321.  
 — — в радиоактивных минералах 310.  
 — — в силъвине 329—332.  
 — — в флогопите 311—314, 316.  
 — — капиллярная 323.  
 — — объемная 315.  
 — — поверхностная 316.  
 — — по кристаллической решетке 312, 332.  
 — — по нарушениям кристаллической решетки 312, 332.  
 — — уравнение 316, 317.  
 — — через кварц 253.  
 — гелия 371.  
 — изотопов радия 90.  
 — — свинца 90.  
 — коэффициент 90.  
 — по капиллярам 58, 90.  
 — по кристаллической решетке 90.  
 — радона 58.  
 — эманации 58.  
 Докембрий I (рифей—протерозой II) 564.  
 — II (протерозой—протерозой I) 564.  
 — III (архей) 564.  
 — IV (катархей) 564.  
 — беломорский 563.  
 — древнейшие земные породы 529.  
 — древнейший или катархейский 563.  
 — карельский 563.  
 — саамский 563.  
 Дунит, распространенность свинца, тория, урана 30.  
 Железные метеориты 533, 534.  
 Железо метеоритное 534.  
 Загрязнение метеоритов земным свинцом 172, 534.  
 Захват К-электрона 13, 15, 246—248.  
 — нейтронов 431, 432.  
 Защита в радиоуглеродном методе 480, 481.  
 Земля, первичное вещество 529.  
 — процесс дифференциации 530.  
 Земное вещество 219.  
 Излучение, взаимодействие со средой 10.  
 — — с фотоэмульсией 10, 11.  
 Изменные отношения Pb/U и Th/U в земной коре 227, 228, 230.  
 — —  $Pb^{207}/Pb^{206}$  во времени 236, 237.  
 — — свинца к урану 219.  
 — — — — за счет вторичных процессов 214.  
 — — — — за счет дифференциации 219, 228, 230.  
 — — — — во времени 227.  
 — —  $U^{235}/U^{238}$  во времени 29.  
 — распространенности изотопов свинца во времени 225.  
 — — — — в земной коре 225.  
 — — — — за счет дифференциации 226.  
 Измерение аргона активационным методом 290—293.  
 — — в манометрах Мак-Леода 269—274.  
 — — изотопным разведением 280—290.  
 — — тепловым манометром 293.  
 Изобар 15.  
 Изотопное отношение  $A^{36}/A^{38}$  254—256.  
 — —  $A^{40}/A^{38}$  255.  
 — —  $A^{40}/K^{40}$  326, 327.  
 — —  $C^{12}/C^{13}$  438.  
 — —  $K^{40}/(K^{39}+K^{41})$  252.  
 — разбавление, метод 141, 147, 152, 160.  
 Изотопный анализ свинца 173.  
 — обмен 95.  
 — — свинца 46, 122, 123,  
 — — — — вероятность 122.  
 — — — — скорость 122, 123.  
 — — углерода 436—439.  
 — свинцово-свинцовый метод 189.  
 — свинцово-урановый метод, погрешности 189.  
 — — — — применимость 193, 203, 208, 212—219, 230, 232, 239—245.  
 — — — — сущность 187.  
 — — — — уравнение 187.  
 Изотопный состав аномального свинца 230, 233.  
 — — аргона 252.  
 — — калия 251.  
 — — обыкновенного свинца в за-

- висимости от возраста 42, 218, 225, 229.  
 — — — — в метеоритах 49, 50, 533, 543.  
 — — — — в породах 47—49, 242.  
 — — — — в радиоактивных минералах 209.  
 — — — — в свинцовых минералах 38, 223, 229.  
 — — — — современный в земной коре 42.  
 — — радиогенного свинца 43, 44, 119.  
 — — рудного свинца 45.  
 — — свинца в дошных отложениях 38.  
 — — — в земной коре 38.  
 — — — в третичных галенитах 38.  
 — — — в четвертичных галенитах 38.  
 — — свинца в породах в зависимости от возраста 46, 543.  
 — — — в зависимости от содержания первичного свинца 46.  
 — — — — в зависимости от содержания урана и тория 46.  
 — — стронция в известняках 349.  
 — — — в метеоритах 349.  
 — — — в морской воде 349.  
 — — — в мраморе 349.  
 — — — в породах 348.  
 — — — в стронцианитах 349.  
 — — — в целестинах 349.  
 Изотопы актиния 9.  
 — алюминия 547.  
 — аргона  $A^{36}$  252, 286, 288.  
 — —  $A^{37}$  547.  
 — —  $A^{38}$  252, 286, 288.  
 — —  $A^{39}$  547.  
 — —  $A^{40}$  252, 286, 288, 547.  
 — — в атмосфере 252, 540.  
 — — в урановых минералах 255.  
 — бериллия,  $Be^9$  513.  
 — —  $Be^{10}$ , методы определения 511.  
 — — — образование 510, 513.  
 — — — период полураспада 510.  
 — — — содержание в красной глине 512.  
 — — — — в иле 512.  
 — вадания 23.  
 — вимута 23.  
 — водорода,  $H^3$  432.  
 — — — период полураспада 23.  
 — гелия 547.  
 — индия,  $In^{115}$  23.  
 — калия в земной коре 246.  
 — — в метеоритах 547.  
 — —  $K^{38}$  256.  
 — —  $K^{39}$  251.  
 — —  $K^{40}$  251.  
 — —  $K^{41}$  251, 254.  
 — ксенона 256.  
 — лантана 23.  
 — лютеция 23.  
 — неона 547.  
 — неодима 23.  
 — олова 23.  
 — осмия 485.  
 — платины 23.  
 — плутония 23.  
 — — в природе 29.  
 — рения 23, 485.  
 — рубидия 23, 346.  
 — самария 23.  
 — свинца естественные 32.  
 — — происхождение 39, 531.  
 — — радиоактивные 32, 148.  
 — — радиогенные 32, 120.  
 — — распространенность в земной коре 218, 223.  
 — — стабильные 32.  
 — селена 547.  
 — серы 547.  
 — скандия 547.  
 — стронция 348, 349.  
 — — в природе 346.  
 — тантала 23.  
 — тория 29, 90.  
 — — выщелачиваемость 73, 78, 79, 81, 90—92, 95, 96.  
 — — естественные 31.  
 — углерода 431.  
 — — в атмосфере 437.  
 — — в биосфере 437.  
 — — в гидросфере 436.  
 — —  $C^{14}$ , период полураспада 23.  
 — урана 29, 90, 106.  
 — — выщелачиваемость 73, 79, 81, 90, 101.  
 — — естественные 28.  
 — — периоды полураспада 28.  
 — хлора 254.  
 Индикаторы, применение в химии 134.  
 Ионисвые кривые 404.  
 Ионисвый метод, выбор образцов 417.  
 — — основы 24.  
 — — погрешности 426—428.  
 — — условия применимости 400, 403, 423.  
 Ионизация 10.  
 Ионизационные камеры 10.



- Люминисцентный метод определения урана 137—139.  
Люминесценция 138.
- Малораспространенные методы определения возраста 484.
- Марганцевые конкреции, оболочки 520.  
— — содержание радия 521.  
— — — тория 522.  
— — определение возраста 520, 521.  
— — — условия применимости 522.
- Масс-спектрограф 174.  
Масс-спектрометр 174.  
Масс-спектрометрический анализ аргона 281—290.  
— — осмия 491.  
— — свинца 174.  
— — — в виде йодида 176.  
— — — тетраметила 176.  
— — методом поверхностной ионизации 175.  
— — стронция 350.
- Метамиктизация 32.  
Метамиктные минералы 32.  
Метаморфизм, время метаморфизма 214, 215.  
— понятие 213.  
Метаморфизованные минералы 214—216.  
— породы 529.
- Метеориты железные 532—535.  
— каменные 543.  
Метеорное вещество 548.  
Метод Алфера—Германа 221, 223.  
Метод возгонки 105, 146, 147, 156.  
— выщелачивания 71.  
— Дамона—Гаутерманса 220.  
— изотопного разбавления 147, 148, 350.  
— изохроп 244, 539.  
— поверхностной ионизации 175.  
— радио-ионный 322.  
— радиоактивных индикаторов 148.  
— удельной активности свинца 189.  
— фракционного выделения примесного свинца 114.  
— Холмса—Гаутерманса 223.  
— эмаширования 54.
- Методы анализа плов 418—423.  
— — метеоритов 144.  
— — минералов 140—145.  
— — пород 134.  
— выделения свинца пирохимическим 156.  
— — Старика 150.
- — — Хевени и Гобби 149.  
— — — химические 149.  
— — измерения К<sub>эм</sub> по актинону 56.  
— — — по радону 55.  
— — — по торону 56.  
— — радиоуглерода пропорциональным счетчиком 452—463.  
— — — сеточно-стержневым счетчиком 451.  
— — — сцинтилляционным счетчиком 463—479.  
— — определения изотопов радия 134—136, 418, 422.  
— — — тория 418—423.  
— — — урана 418—423.  
— — калия дипикриламидный 300.  
— — — перхлоратный 299.  
— — — подготовка образцов 295—297.  
— — — тетрафенилборатный 300.  
— — — фотометрия пламени 301—306.  
— — — хлороплатинатный 297.
- Методы определения константы распада К<sup>40</sup> 248.  
— — свинца, весовые 168.  
— — — в метеоритах 169.  
— — — в минералах 150, 165.  
— — — в породах 149, 152, 165.  
— — — избранные 165.  
— — — изотопным разбавлением 165.  
— — — колориметрические 164.  
— — — полярографический 164.  
— — — спектральный 165.  
— — — тория в минералах 140.  
— — — в илах 418, 423.  
— — — в породах 140.  
— — — радиоактивные 139.  
— — стронция, фотометрия пламени 351.  
— — урана, активационный 134.  
— — — весовой 133.  
— — — в илах 418—423.  
— — — в минералах 135—137, 140.  
— — — в породах 137, 140.  
— — — колориметрический 133.  
— — — люминисцентный 133—137.  
— — — полярографический 133, 134, 137.  
— — — по радио 133.  
— — — радиоактивные 134.  
— — — радиохимические 134.  
— — — фторидный 137.
- Механизм радиоактивного распада К<sup>40</sup> 247.

- Миграция гелия из минералов 366—368, 372—374.  
 — иония из морских осадков 400, 401.  
 — механизм 72.  
 — радиогенного свинца 129.  
 — радия из минералов 73—78, 383.  
 — — из морских осадков 401.  
 — радона 67—71.  
 — свинца 126, 129.  
 — тория 126, 401.  
 — урана 126.  
 Минерализация, определение времени 524, 525.  
 Минералы, выщелачивание 71.  
 — измененные 67.  
 — капилляры 77, 78, 83.  
 — кристаллическая структура 83.  
 — межзубные пространства 83.  
 — метамиктные 74.  
 — неметамиктные 74.  
 — поверхность 81, 83.  
 — разрушенные 62, 63, 85.  
 — сохранность 62, 129.  
 — сублимация свинца 108.  
 — — урана 106.  
 — ториевые 33, 36.  
 — удельная поверхность 82, 87.  
 — урановые 33—36.  
 — эманирование 57.  
 Монацит, методы анализа 136, 141, 154.  
 — определение возраста 200, 356, 372.  
 — улетучиваемость гелия 367.  
 — характеристика 195.  
 — химический состав 35.  
 — эманирование 57.  
 Моноклинно-триклинная инверсия 328.  
 Мономинеральные фракции гранита 207.  
 Нарушение возрастных соотношений за счет эманирования 67—71.  
 — радиоактивного равновесия 52.  
 Нарушенная зона в минералах 52.  
 Нейтрон, взаимодействие с веществом 431, 432.  
 Нейтронная интенсивность 431, 432.  
 Нерадиогенное происхождение изотопов 39.  
 Нижний предел возраста Земли 529.  
 Ниоботанталаты, методы анализа 135, 150.  
 — определение возраста 194, 202.  
 — характеристика 194.  
 Номограмма для вычисления возраста 190.  
 Обменный углерод в атмосфере 434.  
 — — в биосфере 434, 439.  
 — — в гидросфере 434, 437.  
 Образование изотопов аргона в момент синтеза ядер 256.  
 — — — в результате распада материнских элементов 247.  
 — — — под действием космической радиации 256.  
 — — под действием космической радиации 546, 547.  
 — планетарных тел 541.  
 Обыкновенный свинец, аномальный 39, 45, 230.  
 — — введение поправок 195, 205, 209.  
 — — в радиоактивных минералах 44, 205.  
 — — первичный 39, 45.  
 — — первоначальный 39—42, 44.  
 — — примесный 39, 208, 209.  
 — — рудный 39, 217, 230.  
 — — определение возраста 217.  
 — — — уравнение 220, 221, 224, 227.  
 Океанические осадки, скорость образования 428.  
 Опорные цифры возраста по аргону 557—559.  
 — — — по биотиту 554, 557.  
 — — — по глауконитам 561.  
 — — — по радиоактивным минералам 551.  
 — — — по слюдам 557.  
 Определение аргона в эталонных пробах 308.  
 — калия в эталонных пробах 307.  
 — возраста оолитов 525.  
 — — по парам изотопов 547.  
 — — по плеохроическим ореолам 493.  
 — — по породам 239—245, 539.  
 — — по радиоактивным минералам 193.  
 — — по рудным свинцам 213.  
 — — — — методом изохрон 536, 537, 539.  
 — — — — методом экстраполяции 537.  
 — времени метаморфизма 213—217.  
 — изотопов радия в вииките 143.

- Определение изотопов радия в монаците 136.  
 — — — в ниоботантатах 135.  
 — — — в уранините 137.  
 — понятия 418—421.  
 — калия в эталонных пробах 307.  
 — константы  $K$ -захвата  $K^{40}$  геохимическим методом 248, 250.  
 — — — — по полевым шпатам 250.  
 — — — — по сильвинам 249.  
 — — — — по слодам 249, 251.  
 — — — — физическим методом 248, 249.  
 — радия в морских осадках 422, 423.  
 — скорости седиментации 423—426.  
 — — — — методом снабжения 429.  
 — — — — стратиграфическим методом 428.  
 — урана в железных метеоритах 144.  
 — — в морских осадках 422.  
 —  $U^{IV}$  и  $U^{VI}$  в уранините 141.  
 Оолиты 525.  
 — определение возраста 526.  
 Ортит, изотопный состав свинца 100.  
 — определение возраста 201.  
 — характеристика 195.  
 — химический состав 34.  
 — эманирование 57.  
 Осадочные образования, радиоактивность 392.  
 Осмиевый метод определения возраста 492.  
 — — — — применимость 486, 488.  
 Осмий, изотопы 485.  
 — методы определения 490, 491.  
 Охлаждение метеорных тел 543—546.  
 Параметры уравнения Алфера-Германа 224.  
 Паули гипотеза 14.  
 Первичный свинец, влияние на вычисляемый возраст 203.  
 — — — — изотопный состав 46, 207.  
 — — — — происхождение 44.  
 — — — — форма нахождения 44, 45.  
 — — — — характерные особенности 44.  
 Первозданные породы 529.  
 Первозданный свинец, изотопный состав 39.  
 — — — — происхождение 39.  
 — — — — характерные особенности 39.  
 Первоначальный свинец в железных метеоритах 40, 533.  
 — — — — в земном веществе 39.  
 — — — — в каменных метеоритах 40, 543.  
 — — — — изотопный состав 39, 41, 533.  
 — — — — происхождение 39.  
 — — — — характерные особенности 39.  
 Период полураспада 17.  
 Печь для нагрева, высокочастотная 264.  
 — — — — стержневая 263.  
 Пирохимические методы анализа 147.  
 Пирохимический анализ, описание установки 157, 158.  
 — — — — подготовка пробы 156.  
 — — — — условия применимости 162, 163, 166.  
 — — — — учет загрязнений посторонним свинцом 171.  
 Плавни, бура 161.  
 — кальций, металлический 261, 262.  
 — персульфат 161.  
 — сода 161, 260, 261.  
 — фтористый аммоний 156.  
 — фтористый натрий 139.  
 — щелочь 161, 260, 261.  
 Пламенный фотометр 302—305.  
 Плеохроические ореолы в биотитах 496, 503, 504.  
 — — — — интенсивность окраски 493.  
 — — — — в зависимости от дозы 499.  
 — — — — — от температуры 501.  
 — — — — методы определения 498, 504.  
 — — — — микрофотографирование 497.  
 — — — — образование 496.  
 — — — — определение возраста 499, 503.  
 — — — — — недостатки 501, 502.  
 — — — — понятие 26, 493.  
 — — — — радиус 496.  
 — — — — размер ядра 495, 496, 505.  
 — — — — эталоны 504, 505.  
 Поверхность минералов внешняя 58, 61, 87.  
 — — — — внутренняя 58, 61, 87.  
 — — — — истинная 87.  
 — — — — определение 81, 82, 87,  
 — — — — экспериментальная 83.  
 — — — — морских осадков 403.  
 Повторное выщелачивание радия 73, 75, 76, 86.  
 — — — — радиотория 86.  
 — — — — тория  $X$  77, 86.  
 — — — — урана 75.  
 Поглотители влаги, ловушка с жидким воздухом 267.  
 — — — —  $Mg(ClO_4)_2$  266, 267.  
 — — — —  $KOH$  266.

- —  $P_2O_5$  266, 267.
- газов, активированный уголь 269.
- — Ва 266, 268.
- — Са 266, 267, 268.
- — Ti 266, 268.
- — U 268.
- — W 268.
- — Мо 268.
- Подготовка образца для изотопного анализа аргона 288, 289.
- — — — — свинца 171.
- — — — — стронция 352.
- Последовательность значений возраста 68, 212, 214.
- Правило Одда—Гаркинса 30.
- сдвига 14.
- Предельная выщелачиваемость, понятие 93, 130.
- — радиотория 97.
- — радия 97.
- — редкоземельных элементов 97.
- — тория 97.
- — тория X 97.
- — урана 97.
- Приближенный возраст 183.
- Прибор для возгонки 109.
- Привнос радиоактивных изотопов 52, 127, 132.
- свинца, влияние на возраст 127, 128, 131.
- урана, влияние на возраст 127, 128, 131.
- Примесный свинец, влияние на возраст 203, 208.
- Пробег альфа-частиц 12.
- бета-частиц 12.
- ядра отдачи в воздухе 81.
- — — в минерале 81, 82.
- Происхождение изотопов свинца 531.
- свинцовых руд 536, 537.
- Пропорциональный счет 451.
- — блок-схема установки 457, 462.
- — влияние кислорода 452, 453.
- — хлора 452, 453.
- — настройка на спектр  $C^{14}$  458, 459.
- счетчик 10.
- — давление газа 456, 457, 459.
- — изоляция 456.
- — конструкция 456, 457, 461.
- — материал 459.
- — объем 456.
- — с ацетиленом 452, 454, 455.
- — с метаном 455.
- — с углекислым газом 452—454.
- — с этаном 452, 455.
- — фон 459, 460.
- Пузырьковая камера 10, 12.
- Равновесие радиоактивное 23, 27, 51.
- — урана и лония 397.
- Радиевая кривая, вторичные максимумы 399, 401.
- — теоретическая 396, 398.
- — экспериментальная 397, 398.
- Радий, извлечение живыми организмами 415.
- изотопы 20—22.
- методы определения 134—136, 422, 428.
- миграция 73—78, 383, 401.
- постоянная распада 20.
- содержание в континентальных породах 393.
- — в океанических водах 394, 415.
- — в океанических осадках 393, 394, 406, 416.
- — в осадочных породах 393.
- Радий D 20, 32, 166, 182, 189—191.
- Радий E 20, 182.
- Радиоактивное излучение, альфа-частицы 12—14.
- — бета-частицы 12.
- — взаимодействие со средой 10, 11, 16.
- — гамма-кванты 12.
- — позитроны 13.
- — понятие 9, 10.
- Радиоактивность, актиниевый ряд 21, 28.
- деление ядер 16.
- естественная 9.
- искусственная 9.
- K-захват 13, 15.
- константа распада 17.
- период полураспада 17.
- ториевый ряд 22.
- урановый ряд 20.
- Радиоактивные изотопы, одиночные, природные 23.
- — форма нахождения в минералах 71, 72.
- индикаторы 141, 147, 152, 160.
- методы определения тория 139.
- — урана 134—138.
- минералы 43.
- семейства 19.
- Радиоогенный аргон, диффузия 310, 311, 316, 317.
- — выделение]260—266.
- — кинетика выделения из минералов 310—320.

- Радиоγενный аргон, очистка 266—269.  
 — — энергия активации 323, 324.  
 — — свинец в минералах 43.  
 — — в породах 120.  
 — — изотопный состав 43.  
 — — происхождение 44.  
 — — степень загрязнения 173, 205, 211.
- Радиоляриевый ил, содержание радия 393.
- Радиоторий 89.
- Радиоуглерод, влияние испытания ядерного оружия 436, 438, 439.  
 — круговорот в природе 432.  
 — методы измерения 451.  
 — — — счетчики Гейгера (см. Пропорциональный счет).  
 — — — сцинтилляционные (см. Сцинтилляционный счет).  
 — — введения в сцинтиллятор 466—471.  
 — обмен между биосферой и гидросферой 431, 436.  
 — образование 431, 433.  
 — общее количество 433.  
 — период полураспада 431.
- Радиоуглеродный возраст, влияние изотопного обмена 443.  
 — — — испытаний атомных и водородных бомб 439, 442.  
 — — — сжигания ископаемого топлива 439, 441.  
 — — — гробница Джосера 440.  
 — — — гробница Сезострица 440.  
 — — гробница Снофру 440.  
 — — дерево эпохи Птоломеев 440.  
 — — ель 441.  
 — — кажущийся 436.  
 — — предельный 479, 481, 482.  
 — — применимость 444.  
 — — секвой 440.  
 — — сравнение с иониевым 435.  
 — метод, загрязнение образцов 444, 445, 450.  
 — — основы 434.  
 — — отбор образцов 441.  
 — — применимость 443—445, 447.  
 — — подготовка образцов для анализа 447, 448.  
 — — сравнение методов 479.  
 — — степень надежности образцов 441, 444, 447.  
 — — уравнение 432.
- Радиохимические изменения в минералах 32.
- Радиохимический анализ 193.
- Радиус плеохронических ореолов 496, 499.
- Радон, миграция 57, 67—71.  
 — период полураспада 20.  
 — определение 55.
- Разделение изотопов в природе 438, 443.  
 — — методом возгонки 106, 114.  
 — — методом выщелачивания 98, 100.  
 — — свинца 104.  
 — — форм свинца возгонкой в азоте 112, 114, 118.  
 — — — — в вакууме 115, 119, 121.  
 — — — — в водороде 115—117, 121.  
 — — — — на воздухе 113.  
 — — — — выщелачиванием 98—101.
- Разрушение минералов 52, 62, 63, 74, 85.
- Распад  $K^{40}$ ,  $\beta$ -распад 247, 249.  
 — —  $K$ -захват 247, 249.  
 — — скорость эмиссии  $\gamma$ -квантов 248, 249.  
 — — родительских тел метеоритов 546, 547.
- Распределение радия и иония в морских осадках 403.  
 — радиоактивных изотопов в минерале 53.  
 — тория и иония в морских осадках.  
 — урана, тория и свинца в земном веществе 219.
- Распространенность изотопов свинца в австралитах 49.  
 — — — в амфиболитах 48.  
 — — — в ахондритах 49, 50, 543.  
 — — — в базальтах 48.  
 — — — в глинах 48, 49.  
 — — — в гнейсо-гранитах 47, 48.  
 — — — в гранитах 47, 48.  
 — — — в гранодиоритах 47.  
 — — — в диоритах 48.  
 — — — в донных осадках 49.  
 — — — в железных метеоритах 50, 533.  
 — — — в земной коре 37.  
 — — — в земном веществе 226.  
 — — — в индошитах 49.  
 — — — в каменных метеоритах 49, 50, 543.  
 — — — в кварцевых альбитофирах 48.  
 — — — в кислых породах 46.

- Распространенность изотопов свинца — — в диоритах 345.  
 в лейкограните 48. — — в земной коре 362.  
 — — в ливийском стекле 49. — — в изверженных породах 294.  
 — — в марганцевых конкре- — — в метеоритах 360.  
 циях 49. — — в породообразующих мине-  
 — — в мергелях 49. ралах 345, 348.  
 — — в минералах 43. — — в сиенитах 345.  
 — — в молдавитах 49. — — в ультраосновных породах 345.  
 — — в обыкновенном свинце 44, — свинца, в австраликах 49.  
 45 (см. Обыкновенный сви- — — в амфиболитах 48.  
 нец). — — в ахондритах 30.  
 — — в осадочных породах 48. — — в базальтах 30, 37, 48.  
 — — в основных породах 48. — — в глинах 37, 48, 49.  
 — — в первичном свинце 45, — — в глубинных сферах земли 37.  
 206, 207. — — в гранитах 30, 37, 48.  
 — — в первозданном свинце 39, — — в грапидиоритах 30, 37, 47.  
 533. — — в диоритах 37, 48.  
 — — в первоначальном свинце 41. — — в доломитах 37.  
 — — в перидотитах 48. — — в допных отложениях 37, 49.  
 — — в плагиоклазовом сиените — — в дунитах 30, 37.  
 48. — — в железных метеоритах 30,  
 — — в породах 47. 37, 49, 533.  
 — — в природных стеклах 49. — — в Земле 37.  
 — — в радиогенном свинце 43. — — в земной коре 224.  
 — — в рудном свинце 218, 219, — — в каменных метеоритах 30,  
 223, 224. 49, 543.  
 — — в сланцах 48. — — в кварце 37.  
 — — в тектитах 49. — — в кислых породах 37.  
 — — в филиппинитах 49. — — в минералах 43.  
 — — в фумароловых магнетитах — — в оливинах 37.  
 49. — — в осадочных породах 48.  
 — — уравнение 220. — — в основных породах 37.  
 — — в песчаниках 37.  
 Распространенность изотопов строн- — — в тектитах 349.  
 ция 362. — — в троилитах 30, 37, 50.  
 — — в ахондритах 349. — — в ультрабазальтах 37.  
 — — в базальтах 349. — — в ультраосновных породах 46.  
 — — в известняке 349. — — в хондритах 543.  
 — — в метеоритах 361. Распространенность стронция, в гла-  
 — — в морской воде 349. уконитах 362.  
 — — в мраморе 349. — — в земной коре 362.  
 — — в стронцианите 349. — — в метеоритах 347, 360.  
 Распространенность осмия, в гадо- — — в породообразующих минера-  
 литах 492. — — в базальтах 345, 348.  
 — — в молибденитах 492. — — в тектитах 347.  
 — — в красной глине 394. — — относительная 360, 361.  
 — — в морских осадках 394. — — первоначальная 361.  
 — — в морской воде 415. Распространенность тория, в базаль-  
 — — рения, в вульфенитах 486. тах 30.  
 — — в метеоритах 488. — — в гранитах 30, 47.  
 — — в молибденитах 486, 487. — — в грапидиоритах 30.  
 — — в изверженных породах 487. — — в дунитах 30.  
 — — в природе 486. — — в железных метеоритах 30.  
 — — во вторичных урановых мине- — — в земной коре 224.  
 ралах 488. — — в каменных метеоритах 30, 49.  
 — — рубидия, в габбро 345. — — в мипералах 33, 43.  
 — — в грапитах 345.

- Распространенность тория в морской воде 413.
- — в паласситах 30.
  - — в тектитах 30, 49.
  - — в троилитах 30, 50.
  - урана, в амфиболитах 48.
  - — в ахондритах 30.
  - — в базальтах 30, 48.
  - — в гранитах 30, 47, 48.
  - — в дунитах 30.
  - — в железных метеоритах 30, 50.
  - — в земной коре 224.
  - — в каменных метеоритах 30, 49.
  - — в минералах 33, 43.
  - — в морской воде 413—415.
  - — в океанических осадках 394.
  - — в паласситах 30.
  - — в породах 47.
  - — в тектитах 30, 49.
  - — в троилитах 30, 50.
  - — в хондритах 30.
- Растворение минералов 52, 84.
- Реактор для возгонки свинца 158, 159.
- — выделения аргона 261, 263—266.
- Регулятор температуры 263.
- Рений, изотопы 485.
- методы определения 489.
  - период полураспада  $Re^{187}$  23, 485.
- Рентгеноспектральный анализ 185.
- Рубидий, изотопный состав 346.
- методы определения 349, 350.
  - период полураспада 23, 343.
  - радиоактивность 342, 343.
  - распространенность 344—347.
- Рудный свинец, аномальный 45.
- — изотопный состав 45.
  - — понятие
  - — происхождение 45.
  - — определение возраста 217.
- Самарскит, определение возраста 70.
- эманирование 69, 70.
- Самородный свинец 210.
- Сапропели, содержание урана 400.
- Свинец, аномальный 39, 210, 230.
- атомарный 104.
  - гомогенизация 162, 163, 166.
  - изотопный обмен 122.
  - изотопный состав 32.
  - летучесть 111.
  - миграция 126—132.
  - обыкновенный 39, 104.
  - первичный 39.
  - первозданный 39.
- первоначальный 39, 104, 533, 534.
  - примесный 114.
  - радиоактивный 32.
  - радиогенный 39, 44, 104.
  - распространенность 37, 47—50.
  - рудный (см. Рудный свинец).
  - форма нахождения в природе 103, 104.
- Свинцово-ториевое отношение 228.
- Свинцово-урановое отношение 219, 228, 232.
- Свинцово-урановый возраст, метеоритов 543.
- — минералов 193—202.
  - — пород 240.
- Свинцовые минералы, гадолинит 492.
- — галенит 218.
  - — генезис 218.
  - — изотопный состав 218.
  - — определение возраста 217, 218.
  - — руды, время отторжения 237.
  - — изотопный состав свинца 218.
  - — происхождение 45, 219, 236, 239.
  - — содержание урана и тория 219.
- Свинцовый метод определения возраста, альфа-свинцовый 186.
- — — введение поправок 186, 187, 195, 203.
  - — — достоверность полученных значений 212.
  - — — Земли 537, 549.
  - — — земной коры 529.
  - — — изотопный свинцово-ториевый 188.
  - — — — свинцово-урановый 187.
  - — — — метеоритов 542—544.
  - — — — минералов 193, 196, 202.
  - — — — основы 24.
  - — — — по аксессуарным минералам 186, 240.
  - — — — пород 239.
  - — — — по удельной активности свинца 189.
  - — — — разновидности 182.
  - — — — рентгеноспектральный 184.
  - — — — рудных свинцов 217.
  - — — — свинцово-свинцовый 189.
  - — — — свинцово-ториевый 183.
  - — — — свинцово-урановый 182.
- Свинцовый полевой шпат 38.
- Связь между рудами и материнскими породами 45, 219.

- Силикаты, определение возраста 195.  
 Сильвин 329.  
 Скорость седиментации 423.  
 — — абсолютная 397.  
 — — вычисление 394, 399.  
 — — современная 425.  
 — — средняя 417, 418, 424.  
 — сублимации свинца 106, 107, 110—113.  
 — — — металлического 111, 113.  
 — — — окислов 110, 113.  
 — — — сульфата 113.  
 — — — сульфида 112.  
 — — — хлорида 111.  
 Смещение изотопного состава свинца в природных условиях 105.  
 — — — при возгонке 114—121.  
 — — — при выщелачивании 98—100.  
 Собственно выщелачивание 84, 86.  
 Содержание аргона, в бериллах 253.  
 — — в метеоритах 256.  
 — — железных 257.  
 — — каменных 257.  
 — — в уранините 515.  
 — гелия в метеоритах 256, 257.  
 — иония в глубоководных морских осадках 394, 406.  
 — — в океане 395.  
 — калия в биотитах 307.  
 — — в глаукогитах 333.  
 — — в микроклинах 307.  
 — — в слюдах 307, 318.  
 — ксенона в радиоактивных минералах 515, 517.  
 — неона в метеоритах 256.  
 — радия в океанических водах 394, 415.  
 — — в океанических осадках 406, 416.  
 Соосаждение свинца с сернистым барием 151.  
 Сохранность аргона, в биотите 313, 328.  
 — — в микроклине 321.  
 — — в мусковите 310.  
 — — в полевом шпате 321, 328.  
 — — в породе 334, 335.  
 — — в сильвине 332.  
 — — во флогопите 313.  
 — минералов 193.  
 — — влияющие на возраст 129.  
 Спектральный изотопный анализ 177.  
 Сравнительная выщелачиваемость изотопов свинца из монацита 98, 99.  
 — — — — из ортита 100.  
 — — — — из уранинита 98.  
 — — — — из цирколита 100.  
 — — тория и радиотория 95, 96.  
 — — урана и радия 73, 75, 92.  
 — — урана и тория 92, 93, 97, 101.  
 — — урана I и урана II 95.  
 Стронциевый метод определения возраста 342, 343.  
 — — — — биотитов 347, 353, 354, 356, 358.  
 — — — — глаукогитов 362.  
 — — — — лепидолитов 353, 356, 358.  
 — — — — метеоритов 360.  
 — — — — микроклинитов 358.  
 — — — — минералов из гранитов 357.  
 — — — — — из пегматитов 356.  
 — — — — мусковита 347, 356, 358.  
 — — — — основы 345.  
 — — — — осадочных пород 362.  
 — — — — роговой обманки 357.  
 — — — — формулы 343.  
 Стронций, изотопный состав 346, 348, 349.  
 — методы изотопного анализа 352.  
 — — определения 352.  
 — распространенность 346—348.  
 Сублимация свинца, в вакууме 106, 108, 111, 116.  
 — — в восстановительной среде 106, 108, 111, 116.  
 — — в нейтральной среде 111, 112.  
 — — в окислительной среде 111, 113, 116.  
 — — из гранитов 121.  
 — — из минералов 108.  
 — — кинетика 107, 110.  
 — PbS 110—112, 122.  
 — PbS 111, 112, 122.  
 — PbSO<sub>4</sub> 111, 113.  
 — PbCl<sub>2</sub> 111.  
 — Pb (мет.) 111, 112.  
 — примесного свинца 114.  
 Сульфид свинца 111, 122.  
 Суспензионные потоки 402.  
 Сфен 57.  
 — определение возраста 370, 387.  
 Схема распада K<sup>40</sup> 247.  
 Сцинтиллятор, выбор 465.  
 — жидкий 463, 465—472.  
 — растворители 466.  
 — состав 463—472.  
 Сцинтилляционный счет, блок-схемы установок 472—479.

- Сцинтилляционный счет, настройка на спектр  $C^{13}$  477.  
 — — полимеризация ацетиленов 467.  
 — — разбавители 471.  
 — — световой выход 476.  
 — — синтез бензола 467.  
 — — — — — схема установки 468.  
 — — система пропускания газов 477.  
 — — — метанола 470.  
 — — — толуола 466.  
 — — — этилбензола 469.  
 — — — — — схема антисовпадений  
 — — — — — схема совпадений 473.  
 — — — — — сцинтилляционного детектора 475.  
 — — тушители 464.  
 — — фон установки 478.  
 — — фотоумножители 473, 479.  
 — — химическая обработка образца 464.  
 — — эффективность 477, 478.  
 Счетчик Гейгера 10.  
 — пропорциональный 452, 462.  
 — Черенковский 11.
- Тектиты, возраст 361.  
 — распространенность радио-элементов 30.  
 Теплота диффузии аргона 312, 313, 319.  
 Тиш свинца 39.  
 Торинит, определение возраста 194.  
 — характеристика 194.  
 — улетучиваемость гелия 367.  
 Ториевые минералы, определение возраста 130, 131, 200, 216, 241.  
 — — характеристика 194, 195.  
 Торий, геохимическая характеристика 30, 31.  
 — изотопы 31.  
 — в морских осадках 401.  
 Торий В 32, 160, 182.  
 Торит, определение возраста 201.  
 — характеристика 195.  
 — химический состав 33.  
 Торон, миграция 57, 130.  
 — определение 56, 59.  
 — период полураспада 22.
- Углерод, время обмена 437.  
 — запас обменного углерода 434.  
 — изотопный обмен 442.  
 — изотопы 9, 431.  
 — обогащение  $C^{14}$  463.  
 — соотношение  $C^{13}/C^{12}$  433, 437.  
 — удельная активность 433, 434.  
 — — — современного углерода в деревьях 439.  
 — — — — — в океанических водах 436.  
 — — — — — в ракушках 437.  
 Углерода-14, период полураспада 23, 431.  
 — в обменном резервуаре 437.  
 — в современной древесине 439.  
 — образование 433.  
 Углеродный метод 431.  
 Удельная активность свинца 191.  
 — — углерода (см. Углерод).  
 — ионизация 13.  
 Улетучиваемость гелия в зависимости от времени хранения образца 366.  
 — — — — — плотности упаковки 373.  
 — — влияние радиоактивности 387, 388.  
 — — — — — размельчения 366.  
 — — — — — температуры 367.  
 — — из метеоритов 367.  
 — — из пород 367.  
 Уран, геохимическая характеристика 28—31.  
 — изотопы 28.  
 — период полураспада 28.  
 — распространенность (см. Распространенность урана).  
 — самоокисление 506.  
 — сублимация 106.  
 — четырехвалентный 30, 141.  
 — шестивалентный 29, 30, 141.  
 Уранинит, метаморфизм 214.  
 — методы анализа 137, 140.  
 — определение возраста 70, 196, 356, 371.  
 — продукты изменения 65, 194.  
 — разновидности 194.  
 — улетучиваемость гелия 367.  
 — характеристика 33.  
 — химический состав 33.  
 — эманирование 57, 64, 65, 70.  
 Урановая смола, определение возраста 70, 196, 370.  
 — — разновидности 194.  
 — — сублимация 115, 117.  
 — — характеристика 114.  
 — — химический состав 33.  
 — — эманирование 70.  
 Урановые и ториевые минералы: альбит 34; ампагабейт 36; арсенаты 35; безводные окислы 33; беккерелит 33; бетауранопилит 34; бетаураносил 33; бетафит 36; блон-

- страндин 195; браннерит 36; бреггерит 33, 44; вальпургит 35; ванадаты 35; вивит 36, 57, 195; водные окислы 33; давидит 35; иоганит 34; иригинит 36; иттриалит 34; иттроколумбит 36; иттрокразит 36; казолит 33; карбонаты 34; карнотит 35, 58; клевейт 33; колумбит 58; ксенотим 35; купроскладовскит 33; кюрит 33; ливдокит 195; ловчоррит 57; лодочникит 36; малакон 34, 58; макинтошит 33; менделеевит 36; метациейперит 35; молибдаты 36; молуранит 36; монацит 36, 43, 99; настуран 33; ненадквит 33; ниоботанталаты 194; новочекит 35; отенит 35, 57; оранжит 33; ортит 34, 100; пироклор 36, 195; поликраз 195; редзерфордин 34; салеит 35; самарскит 36, 195; силикаты 33; складовскит 33; скупшит 33; содеит 33; сульфаткарбонаты 34; сульфаты 34; сфен 57; танталит 58; тангалоциобаты (см. ниоботанталаты); титанаты 36; торбернит 35, 57; торианит 33, 194; торит 33, 43, 57; трегерит 35; триолит 34; тюнмунит 35, 58; уванит 35; ураконит 34; уранинит 33, 43, 44, 57, 98, 194; урановая смола 33, 43, 194; уранопилит 34; уранотолит 34; ураноторианит 33; ураноторит 33; уранофан 33; ураноцирцит 35; ферганит 35; фергюсонит 36; ферриторит 118; фосфуранил 35; хлопинит 36; цейнерит 35; ципейт 34; циркон 34, 43, 44; циртолит 34, 58, 100; чевкеит 34; шарпит 34; шрекенгерит 34; эльсфортит 36; эрдманит 34.
- Условия применимости методов определения возраста, основные 25, 26.
- — — — — добавочные 27.
- Фабри—Перо, эталон 178, 352.  
 Фактор обращения 494.  
 Ферриторит, разделение форм свинца 118.  
 — сублимация 118.  
 Флюорометрический метод анализа урана 133.  
 Фораминиферовые осадки, содержащие урана 415.
- Форма нахождения изотопов, подвижная 102.  
 — — — — — относительно неподвижная 102.  
 — — — — — иония в морских осадках 407, 408.  
 — — — — — продуктов распада урана и тория 76, 80, 102. —  
 — — — — — свинца 103, 104, 105.  
 — — — — — в гранитах 120, 125.  
 — — — — — в минералах 118, 119, 123, 125.  
 — — — — — обыкновенного 124.  
 — — — — — первичного 104.  
 — — — — — примесного 104, 114.  
 — — — — — радиогенного 117, 125.  
 — — — — — тория в минералах 79, 114.  
 — — — — — в осадках 407, 408, 411.  
 — — — — — в породах 121.  
 — — — — — урана в минералах 75, 79, 102.  
 — — — — — в морских осадках 411, 412.  
 — — — — — в морской воде 417.
- Фосфаты, ксенотим 195.  
 — монацит 195.
- Фотографические пластинки 10.
- Фотометрия пламени, гальванометр 304.  
 — — — — — горелки 303.  
 — — — — — интенсивность излучения 305.  
 — — — — — концентрация раствора 305.  
 — — — — — монохроматор 301.  
 — — — — — объем раствора 306.  
 — — — — — погрешность определения 308.  
 — — — — — распылители 301—303.  
 — — — — — спектрограф 304.  
 — — — — — температура пламени 304.  
 — — — — — фотоумножитель 304.  
 — — — — — фотоэлемент 304.
- Фракционирование изотопов, дробная кристаллизация 104.  
 — — — — — за счет диффузии 90.  
 — — — — — углерода 438, 442.
- Фторидный метод определения урана 137.
- Хлопинит, выщелачивание 66.  
 — — — — — определение возраста 381.  
 — — — — — химический состав 36.  
 — — — — — эманирование 57, 59, 65—67.
- Церий, ионный радиус 31.
- Циркон, методы анализа 155.  
 — — — — — определение возраста 198, 357, 370, 387.  
 — — — — — характеристика 195.  
 — — — — — химический состав 155.

- Циркон, эманирование 57.  
 Циртолит, изотопный состав свинца 100.  
 — эманирование 58.
- Черенкова счетчик 11.  
 — эффект 11.
- Шкала абсолютного возраста, Калпа 554.  
 — — — СССР 561.  
 — — — Холмса 331, 552, 555.
- Экстракционные методы выделения железа 144.  
 — — — свинца 146, 150, 167.  
 — — — урана 144.
- Электролитический метод выделения свинца 150, 151, 167.  
 Электропроводность сильвина 331.  
 Эманирование в воздух 56, 62.  
 — в воду 56, 62.  
 — в растворы солей 56, 62, 67.  
 — влияние на вычисляемый возраст 63, 67, 68.  
 — в зависимости от влажности 54.  
 — — — выщелачивания изотопов радия 66.  
 — — — дробления 54, 58—60.  
 — — — плотности кристаллической упаковки 67.
- — — распределения изотопов радия 66.  
 — — — температуры 55, 57, 63, 65.  
 — за счет диффузии 66.  
 — — — ядер отдачи 66.  
 — метод 54.  
 — механизм 65—67.  
 — минералов 57.  
 — солей 54.
- Эманлирующая способность, влияние величины поверхности 56.  
 — — коэффициент 54, 57.  
 — — определение по актинону 56, 64, 67.  
 — — — по радону 55, 64, 67.  
 — — — по торону 56, 64, 67.
- Энергия активации выделения аргона, из биотита 311.  
 — — — — из мусковита 310, 313.  
 — — — — из полевого шпата 323.  
 — — — — из сильвина 331.  
 — — — — из флогопита 311, 317.  
 — — — — уравнение 310.  
 — ядер отдачи 11, 83.
- Эпохи гранитообразования 218.  
 — складчатости 218.
- Эфирная экстракция 144.
- Ядра нечетно-нечетные 15.  
 Ядерные реакции 254.  
 Ядро отдачи 11, 83.  
 — — удельная ионизация 17.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
От автора . . . . .	5
 <i>Г л а в а I</i>	
<b>НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО РАДИОАКТИВНОСТИ И ОСНОВЫ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ</b>	9
§ 1. Общие сведения по радиоактивности . . . . .	9
§ 2. Основы радиоактивных методов определения возраста . . . . .	23
 <i>Г л а в а II</i>	
<b>СВИНЦОВЫЙ МЕТОД</b> . . . . .	28
§ 1. Некоторые сведения об уране, тории и свинце . . . . .	28
Изотопы урана . . . . .	28
Изотопы тория . . . . .	31
Изотопы свинца . . . . .	32
Классификация природного свинца по его изотопному составу . . . . .	39
§ 2. Вторичные процессы и вопросы геохронологии . . . . .	51
Метод эманирования . . . . .	54
Влияние эманирования на вычисляемый возраст . . . . .	67
Метод выщелачивания . . . . .	71
Метод возгонки . . . . .	103
§ 3. Влияние потерь урана, тория и продуктов их распада на вычисляемый возраст . . . . .	126
§ 4. Методы анализа . . . . .	133
Методы определения урана и тория . . . . .	133
Методы количественного определения урана и тория в минералах и породах (140).	
Методы анализа . . . . .	145
Химические методы выделения свинца (149). — Широхимический метод выделения свинца (156). — Методы определения свинца (164). — Определение изотопного состава свинца (173).	
§ 5. Определение абсолютного возраста геологических формаций . . . . .	182
Разновидности свинцового метода . . . . .	182
Определение свинцовым методом возраста по минералам (193). — Введение поправок на обыкновенный свинец (195). — Влияние наличия первичного или примесного свинца на вычисляемый возраст (203). — Достоверность значений	

возраста, вычисленных по различным свинцовым отношениям (212). — Определение возраста по рудным свинцам (217). — Рудные свинцы с аномальным изотопным составом (230). — Определение возраста по свинцу из пород (239).

### Глава III

<b>АРГОНОВЫЙ МЕТОД</b> . . . . .	246
§ 1. Основы метода . . . . .	246
Постоянные распада $K^{40}$ . . . . .	247
§ 2. Уравнение для вычисления возраста . . . . .	257
§ 3. Методы выделения аргона . . . . .	260
Очистка радиогенного аргона . . . . .	266
§ 4. Измерение количества аргона в манометрах Мак-Лисода . . . . .	269
§ 5. Объемный метод определения аргона . . . . .	275
Методика определения аргона на микроустановке . . . . .	279
§ 6. Метод изотопного разбавления . . . . .	280
Использование в качестве эталона аргона воздушного изотопного состава или обогащенного $A^{36}$ . . . . .	281
Использование в качестве эталона моноизотопа $A^{38}$ или аргона, обогащенного $A^{38}$ . . . . .	286
Схемы установок для выделения, очистки и измерения радиогенного аргона методом изотопного разбавления . . . . .	288
§ 7. Другие методы определения аргона . . . . .	290
Метод активационного анализа . . . . .	290
Измерение аргона с помощью теплового манометра с термосопротивлением . . . . .	293
§ 8. Методы определения калия . . . . .	294
Подготовка образца к анализу . . . . .	295
Переведение навески в раствор спеканием (метод Смита) . . . . .	295
Разложение пробы плавиковой и серной кислотами . . . . .	296
Разложение пробы спеканием с $CaCl_2$ . . . . .	297
Определение калия хлорплатинатным методом . . . . .	297
Перхлоратный метод определения калия . . . . .	298
Дипикриламиновый метод определения калия . . . . .	300
Тетрафенилборатный метод определения малых количеств калия . . . . .	300
Определение калия в минералах методом фотометрии пламени . . . . .	301
Надежность определений содержания калия и аргона в минералах . . . . .	308
§ 9. Вопросы применения аргонового метода и сохранности радиогенного аргона в минералах . . . . .	309
Слюды и полевые шпаты . . . . .	309
Сильвин и глауконит . . . . .	329
Магматические и метаморфические породы . . . . .	334
Определение возраста галек, песчаников, глин . . . . .	336

### Глава IV

<b>СТРОНЦИЕВЫЙ МЕТОД</b> . . . . .	342
§ 1. Основы метода . . . . .	342
Геохимическая характеристика рубидия и стронция . . . . .	344
Определение рубидия и радиогенного стронция . . . . .	349

§ 2. Результаты определения возраста стронциевым методом . . . . .	353
Определение возраста метеоритов стронциевым методом . . . . .	360
Определение возраста осадочных пород . . . . .	362

### Глава V

<b>ГЕЛИЕВЫЙ МЕТОД</b> . . . . .	365
§ 1. Основы метода . . . . .	365
§ 2. Результаты определения возраста гелиевым методом . . . . .	369
§ 3. Применимость гелиевого метода . . . . .	381

### Глава VI

<b>ИОНИЕВЫЙ МЕТОД</b> . . . . .	392
§ 1. Основы метода . . . . .	392
§ 2. Выбор образцов и методы определения изотопов тория, урана и радия в морских осадках . . . . .	417
§ 3. Определение средней скорости седиментации . . . . .	423

### Глава VII

<b>РАДИОУГЛЕРОДНЫЙ МЕТОД</b> . . . . .	431
§ 1. Основы метода . . . . .	431
§ 2. Отбор образцов для радиоуглеродного датирования . . . . .	441
§ 3. Методы измерения природного радиоуглерода . . . . .	451
Измерение активности $C^{14}$ с помощью пропорциональных счетчиков . . . . .	452
Измерение активности природного $C^{14}$ с помощью жидких сцинтилляторов . . . . .	463
Блок-схемы, применяемые при сцинтилляционном счете $C^{14}$ . . . . .	472
§ 4. Сравнение методов . . . . .	479

### Глава VIII

<b>МАЛОРАСПРОСТРАНЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА</b> . . . . .	484
§ 1. Осмиевый метод . . . . .	484
Распространенность рения в природе . . . . .	486
Определение рения . . . . .	489
Определение осмия . . . . .	490
§ 2. Определение возраста по плеохроическим ореолам . . . . .	493
Методы определения размеров и интенсивности окраски ореола . . . . .	497
Определение возраста пород по ореолам . . . . .	499
§ 3. Кислородный метод определения возраста урановых минералов . . . . .	506
§ 4. Определение возраста океанических осадков на основании изучения распределения в них $Be^{10}$ . . . . .	510
§ 5. Ксеноновый метод определения возраста урановых минералов . . . . .	514
§ 6. Кальциевый метод определения возраста минералов . . . . .	519
§ 7. Определение возраста марганцевых конкреций . . . . .	520

§ 8. Определение возраста вторичных урановых минералов . . .	522
§ 9. Определение абсолютного возраста окаменелых костей . . .	524
§ 10. Определение возраста оолитов . . . . .	525

### *Глава IX*

<b>ВОЗРАСТ ЗЕМЛИ</b>	528
----------------------	-----

§ 1. Общие сведения . . . . .	528
§ 2. Возраст Земли по земному веществу . . . . .	531
§ 3. Определение возраста метеоритов . . . . .	540

### *Глава X*

<b>ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ ШКАЛЫ</b>	551
---------------------------------	-----

Литература . . . . .	565
Именной указатель . . . . .	597
Предметный указатель . . . . .	608

—————

**Иосиф Евсеевич Старик**

**ЯДЕРНАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ**

*Утверждено к печати  
Радевым институтом им.  
В. Г. Хлопина АН СССР*

Редактор издательства *Г. М. Арон*  
Художник *М. И. Разулевич*  
Технический редактор *Р. А. Замаева*  
Корректоры *Н. В. Григорьева,*  
*Г. А. Мирошниченко* и *Т. Г. Рыжкина*

Сдано в набор 3/IX 1960 г. Подписано  
к печати 31/XII 1960 г. РИСО АН СССР  
№ 28a25B. Формат бумаги  $60 \times 92^{1/16}$ .  
Бум. л.  $19 \frac{3}{4}$ . Печ. л.  $39^{1/2} = 39^{1/2}$  усл.  
печ. л. + 1 вкл. Уч.-изд. л.  $41,72 + 1$  вкл.  
(0,09 уч.-изд. л.). Изд. № 1217. Тип. зак.  
№ 821. М-45699. Тираж 3200.

*Цена 3 р. 13 к.*

Ленинградское отделение Изд-ва АН СССР  
Ленинград, В-164. Менделеевская лин., д. 1

---

1-я типография Изд-ва АН СССР  
Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
149	17 сверху	извлекается Po	Po удаляется
150	Схема IV	Ra + RaD	Ba + BaD
154	11 сверху	Ge,	Ge,
175	21 снизу	выхода поверхности	выхода с поверхности
185	Формула (10)	$t = C \frac{Pb/U}{1 + K^{Th/U}}$	$t = C \frac{Pb/U}{1 + K^{Th/U}}$
187	» (12)	$(e^{\lambda_{U^{238}} t} - 1)$ ,	$(e^{\lambda_{U^{238}} t} - 1)$ ,
187	» (13)	$(e^{\lambda_{U^{235}} t} - 1)$ ,	$(e^{\lambda_{U^{235}} t} - 1)$ ,
187	» (14)	$(e^{\lambda_{Th^{232}} t} - 1)$ .	$(e^{\lambda_{Th^{232}} t} - 1)$ .
188	3 сверху	$e^{\lambda_{U^{238}} t} =$	$e^{\lambda_{U^{238}} t} =$
188	5 »	$\lambda_{U^{238}} =$	$\lambda_{U^{238}} =$
258	Формула (39)	$\left(1 \frac{\partial t}{\partial \lambda_K} \left  \dots + \left  \frac{\partial t}{\partial A^{40}} / K^{40} \right  \right)$	$\left( \left  \frac{\partial t}{\partial \lambda_K} \right  \dots + \left  \frac{\partial t}{\partial A^{40} / K^{40}} \right  \right)$
263	3 снизу	(фиг. 56).	(фиг. 56 и 57).
265	3 »	IЗ — кварцевый экран;	IЗ — металлический экран;
266	4, 5 сверху	(Амирханов и др., 1957а; Сардаров, 1957) (фиг. 57).	(Амирханов и др., 1957а; Сардаров, 1957).
273	3 снизу	определяется формулой:	определяется путем анализа формулы:
282	2 »	$K = 10^{-5}$	$\Delta K = 10^{-5}$
285	11 »	$-(1 + K_B)$ ,	$\times (1 + K_B)$
285	4 »	$\left(\frac{P+1}{P-1} + 2P\right)$ . (64)	$\left(\frac{P+1}{P-1} + 2\Gamma\right)$ . (64)
288	2 и 1 снизу	насоса с ловушкой 3, форбаллонов 2, 4 и форвакуумного насоса 1.	насоса 3 с ловушкой 4, форбаллона 2 и форвакуумного насоса 1.
308	Табл. 89, графа 5, нижняя строка	—	0.977—1.043
544	Табл. 174, графа 1, нижняя строка	Оханек, хондрит.	Оханск, хондрит.
544	Там же, 3, 4 снизу	Бефелерт, хондрит.	Беджелерт, хондрит.
548	Табл. 175, графа 1, строка 2 снизу	Норфорк.	Норфолк.
556	8 снизу	для неогена — промежуток между эоценом и юрой,	для неогена, промежуток между эоценом и юрой,