

И. М. МОРОЗОВА
Г. Ш. АШКИНАДЗЕ



**миграция атомов
редких газов
в минералах**

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

550.4
14 80

И. М. МОРОЗОВА, Г. Ш. АШКИНАДЗЕ

Миграция атомов редких газов в минералах

86



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Ленинградское отделение
Ленинград
1971



Монография посвящена одному из актуальных и малоизученных вопросов геохимии и ядерной геологии — миграции изотопов редких газов в естественных минералах. В работе обобщаются экспериментальные результаты температурного отжига атомов He, Ar, Xe, Kr в природных минералах. Представленные данные рассматриваются и систематизируются в свете современных представлений физики твердого тела — учения о дефектах реальных кристаллов. Особое внимание уделяется процессам миграции атомов редких газов в связи с проблемами геохимии и геохронологии.

Монография представляет интерес для геохимиков, геохронологов, геологов, интересующихся вопросами «изотопной геологии», специалистов в области диффузии в твердых телах.

Библиогр. — 136 назв., рис. — 58, таблиц — 20.

Ответственные редакторы

Э. К. Герлинг, Ю. А. Шуколюков

Ирина Михайловна Морозова
Геннадий Шаевич Ашкинадзе

Миграция атомов редких газов в минералах

Утверждено к печати
Институтом геологии и геохронологии докембрия
АН СССР

Редактор издательства Г. М. Арон
Художник Я. В. Тауберцель
Технический редактор Е. Н. Волкова
Корректор М. А. Горилас

Сдано в набор 12/1 1971 г. Подписано к печати 29/VII 1971 г. Формат бумаги 60 × 90^{1/16}. Печ. л. 7^{1/2} = 7^{1/2} усл. печ. Уч.-изд. л. 7.42. Изд. № 4656. Тип. зак. № 1288. М-26428. Тираж 1000. Бумага № 2.

Цена 74 коп.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
199164. Ленинград, Менделеевская лин., д. 1

2-9-2

333-71 (1)

1-я тип. издательства «Наука». 199034. Ленинград, 9 линия, д. 12

Диффузия атомов благородных газов в естественных минералах — часть общей проблемы геохимической миграции элементов во времени и пространстве, определенной Ферсманом как «перемещение химических элементов в земной коре, ведущее к их рассеянию или концентрации».

Проблема перемещения атомов редких газов на «изотопном уровне» становится актуальной в связи с развитием изотопной геологии и геохронологии.

Несогласующиеся (заниженные или завышенные) значения возраста по данным U/He, K/Ar, U/Kr, Xe методов в большой степени определяются подвижностью атомов редких газов — дочерних продуктов распада — в течение геологического времени существования минералов.

Количественное изучение процессов миграции атомов редких газов в природных объектах необходимо для правильной интерпретации дискордантных значений возраста. Это источник информации о термическом прошлом минералов и пород, позволяющий вычисление параметров, определяющих природу метаморфизма — продолжительность и температуру вторичного воздействия.

Наконец, многие аномалии изотопного состава редких газов, обнаруженные в земных и космических объектах (метеориты), не могут быть объяснены без учета закономерностей перемещения их атомов. Иными словами, вопросы диффузии атомов нулевой группы тесно переплетаются с проблемами происхождения Земли и ее места в общей цепи эволюции.

Таким образом, развивающиеся геохимия, геохронология и космохимия постоянно стимулировали интерес к изучению диффузии атомов благородных газов в естественных кристаллах. Появилось много экспериментальных работ, посвященных этой проблеме. Однако интерпретация полученных весьма противоречивых и дискуссионных данных была затруднена из-за ограниченности знаний в области диффузии газов в конденсированных фазах.

В физике твердого тела, несмотря на многочисленные работы по диффузии, до сих пор не существует стройной теории диффузии,

охватывающей все многообразие процессов перемещения на атомном уровне. Еще менее изучены особенности перемещения атомов газов в твердых телах. Однако хорошо известно, что закономерности диффузии обусловлены существованием и взаимодействием структурных дефектов. Выяснение связи между несовершенствами структуры и диффузионными параметрами — одна из важнейших задач теории диффузии. Изучение подвижности атомов в искусственно выращенных кристаллах облегчается тем, что экспериментатор может задавать и контролировать структурные дефекты, определяющие процессы массопереноса. Тем не менее и в этом случае описание процесса ограничивается эмпирическим подходом. Естественно, что все значительно усложняется в случае естественных минералов с их разнообразными структурами и химическим составом и многочисленными дефектами, неподдающимися точному учету и идентификации.

В последние годы запросы развивающейся ядерной энергетики способствовали появлению многочисленных работ по диффузии Хе и Кг в ядерном топливе и миграции атомов редких газов, образованных в искусственно выраженных кристаллах под действием радиационного облучения. Использование современных достижений физики твердого тела позволяет наметить общие пути к систематизации данных по диффузии в естественных минералах.

В представленной монографии авторы ставили себе задачу обобщить экспериментальные результаты по температурному отжигу He, Ar, Kr, Xe в минералах, учитывая особенности перемещения этих атомов в твердых телах, выходящие за рамки классических представлений диффузии, и интерпретировать результаты с точки зрения воздействия дефектов на свойства твердых тел.

Согласно поставленным задачам, в главе I кратко изложены основные законы диффузии, а также характерные особенности строения твердых тел, определяющие движение атомов в кристаллической структуре.

Главы II и III посвящены изучению подвижности атомов гелия, аргона, ксенона и криптона в минералах. Показано, что миграция газа может быть описана рядом простых процессов, характеризующихся определенными значениями энергии активации. Установлена четкая зависимость кинетики газовой выделенности от характера и степени нарушенности кристаллической структуры на примере урансодержащих минералов.

Особое внимание уделяется практическому применению затронутых проблем в геохронологии и геохимии. В главе IV обсуждаются методы изучения термической истории минералов по дискордантным калий—аргоновым отношениям, предлагается математическая модель решения дискордантности по гелий—криптон—ксенон—урановым отношениям. Некоторое внимание уделено избыточным гелию и аргону.

§ 1. Математические уравнения диффузии

Диффузией называется процесс переноса атомов основного вещества или примеси в кристаллической решетке, обусловленный тепловым движением. Уравнения диффузии, аналогичные уравнениям электропроводности и теплопроводности, впервые сформулированные Фиком в 1855 г., не претерпели существенных изменений до наших дней.

Если атомы распределены неравномерно и существует градиент концентрации или в более общем случае градиент химического потенциала, то в среде возникает направленный диффузионный поток в сторону выравнивания концентрации или соответственно химического потенциала. Диффузионный поток описывается первым законом Фика

$$Q = -D \text{grad } c \quad (1)$$

или в случае одномерной диффузии

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

где Q — диффузионный поток, характеризующий количество вещества, переносимого через единицу поверхности за единицу времени ($\text{г/см}^2 \cdot \text{сек.}$), c — концентрация вещества, D — коэффициент диффузии — константа, определяющая скорость диффузии, т. е. количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации, равном единице. Коэффициент диффузии имеет размерность $\text{см}^2/\text{сек.}$ и выражается в $\text{см}^2/\text{сек.}$

Приведенный 1-й закон Фика выражает тот факт, что поток исчезнет в случае однородности образца, т. е. когда $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$.

При изучении диффузии в твердой фазе чаще используется 2-й закон Фика, который описывает распределение концентрации в каждой точке среды как функцию времени

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D (\operatorname{div} \operatorname{grad} c). \quad (4)$$

Методы решения диффузионных уравнений в случаях стационарного и нестационарного состояния потока могут быть заимствованы из теории теплопроводности (Лыков, 1952; Carslow, Jaeger, 1959; Crank, 1956).

Ниже приводятся решения уравнений диффузии, применяемые в случае миграции газов из тел различной формы (пластина, шар и т. д.), при заданных начальных и граничных условиях. Например, в случае диффузии атомов газа из зерна радиуса R обычно предполагается: 1) однородное распределение диффундирующих атомов в момент времени $t=0$; 2) нулевая концентрация атомов газа на поверхности, т. е. обычно пренебрегают возможностью диффузии в обратном направлении; 3) накопление радиогенного продукта за время диффузии не учитывается.

Перечисленные граничные условия в момент времени $t=0$ изображены на рис. 1 и записываются следующим образом: при $t=0$

$$\begin{aligned} c &= c_0, & 0 \leq r < R; \\ c &= 0, & R < r; \end{aligned}$$

при $t > 0$

$$\begin{aligned} c &= c(r, t), & 0 \leq r < R; \\ c &= 0, & R \leq r. \end{aligned}$$

Для указанных выше начальных и граничных условий практически используется следующее решение уравнения Фика: при диффузии из шара

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{R^2}\right), \quad (5)$$

где $F = Q_0 - Q/Q_0$, Q_0 — начальная концентрация, Q — конечная концентрация, D — коэффициент диффузии, R — радиус зерна, t — время диффузии, $Dt/R^2 = F_0$ — критерий Фурье; при диффузии из пластины

$$F = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{R^2}\right). \quad (6)$$

Учитывая удовлетворительную сходимость рядов только при больших значениях F_0 , часто используются различные приближения уравнений (5) и (6) (Лыков, 1952; Carslow, Jaeger, 1959).

Например, для $F_0 = \frac{Dt}{R^2} < 0.001$

$$F = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{R^2}}. \quad (7)$$

При достаточно больших значениях фактора Фурье используется только первый член суммы уравнений (5) или (6)

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}}. \quad (8)$$

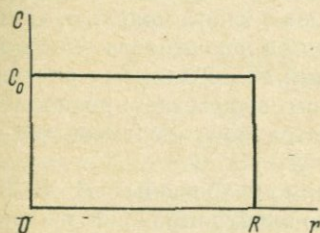


Рис. 1. Граничные условия в момент времени $t=0$.

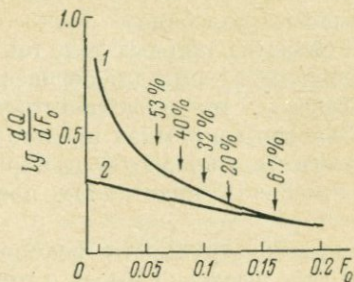


Рис. 2. Отклонение (в %) между решениями уравнений (5) и (8) при различных значениях фактора Фурье.

1 — общее решение; 2 — первое приближение.

В дифференциальной форме уравнение принимает следующий вид:

$$\frac{dQ}{dt} = ADN \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}\right), \quad (9)$$

т. е. графически кинетика газоотделения в координатах $\lg \frac{dQ}{dt}$ в зависимости от времени диффузии t при постоянной температуре описывается прямой линией, наклон которой позволяет вычислить коэффициент диффузии D . Расхождение между общим решением уравнения (5) и первым приближением (8) при различных значениях фактора Фурье представлено на рис. 2. Рисунок наглядно иллюстрирует возможность использования первого приближения (8), начиная со значений $F_0 > 0.15$.

Приведенные выше уравнения диффузии — феноменологические уравнения, описывающие массоперенос вещества. Процесс

и механизм переноса вещества в твердых телах обусловлен существованием многочисленных дефектов в структуре реальных кристаллов.

§ 2. Дефекты реальных кристаллов

В развитии физики твердого тела большую роль сыграли модельные представления о кристаллах, окончательно подтвержденные в 1912 г. с появлением рентгеноструктурного анализа. Согласно этим представлениям, кристаллы характеризуются регулярным расположением атомов с периодической повторяемостью в трех направлениях. Атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, связаны квазиупругими силами и совершают непрерывные колебания около своего положения равновесия. Многие свойства твердых тел, такие, как теплоемкость, диффузия рентгеновских лучей и др., согласовались с такой моделью. Однако ни диффузия, ни электролитическая проводимость не могли быть объяснены в рамках представлений об идеальном кристалле. Эти процессы, связанные с переносом вещества, предполагали необходимость в кристаллах поступательного перемещения частиц.

Возникшие трудности вскоре были разрешены. В 1923 г. А. Ф. Иоффе высказал мысль о том, что электропроводность в кристаллах вызывается перемещением отдельных ионов. Я. И. Френкель, развивая дальше идеи Иоффе, предложил кинетическую теорию реальных кристаллов. Реальные кристаллы характеризуются многочисленными нарушениями упорядоченного расположения атомов в кристаллической решетке из-за наличия примесей, искажений роста (блоки, дислокации, микротрещины) и т. д. Однако, кроме этих структурных нарушений, существуют дефекты особого рода, термодинамически равновесные. Таким дефектам и посвящена теория Френкеля. Рассматривая тепловое перемещение в кристаллах, Френкель различает несколько типов движения:

- 1) регулярные и иррегулярные колебания атомов;
- 2) дислокация связанных атомов, т. е. переход атома из своего регулярного положения в узле решетки в междоузлие;
- 3) перемещение атомов в междоузловом пространстве;
- 4) ассоциация диссоциированных атомов, т. е. переход из иррегулярного места в вакансию. Таким образом, осуществляется обмен местами;
- 5) движение пустых мест в кристаллической решетке.

Перечисленные виды теплового движения в кристалле приводят к образованию дефектов «по Френкелю», состоящих из совокупности дислоцированных атомов и вакантных узлов — «дырок».

Работы Френкеля (1934) получили свое дальнейшее развитие в работах Иоста (Jost, 1952) по электролитической проводимости

солей. Автор полагал, что в электропроводности принимают участие только те ионы, которые смещены со своих мест в междоузлие решетки. Такие ионы, преодолевая некий энергетический барьер, могут переместиться в другую ячейку. Одновременно с этим в электропроводности принимают участие и образующиеся вакансии. Ион, находящийся по соседству с вакансией, может передвинуться в нее, что приведет к перемещению самих вакансий в обратном направлении. Рассматривая механизм проводимости в бинарных соединениях, Шоттки считает, что в образовании дефектов решетки принимают участие оба сорта ионов. Дефекты Шоттки состоят из анионных и катионных вакансий, присутствующих в равном числе. Они образуются в кристалле, если равное число анионов и катионов перемещается из нормального положения в решетке на наружные или внутренние поверхности. На рис. 3 представлены структурные тепловые дефекты, постулированные Френкелем и Шоттки.

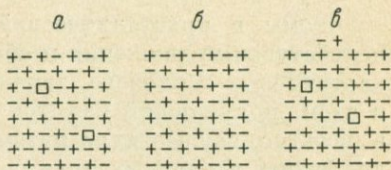


Рис. 3. Дефекты кристаллической решетки.

a — кристалл с дефектами Френкеля;
б — идеальный кристалл; *в* — кристалл с дефектами Шоттки.

В действительности, любой кристалл, находящийся в тепловом равновесии выше 0°, будет содержать и те и другие дефекты, т. е. в реальных кристаллах всегда существуют структурные дефекты, часто определяющие макроскопические свойства кристалла.

Возникший в середине тридцатых годов интерес к изучению несовершенств различных структурных дефектов решетки довольно быстро привел к созданию большого раздела современной физики твердого тела — учению о дефектах реальных кристаллов. Ниже приводится краткая классификация дефектов кристаллической решетки. Дефекты (несовершенства) кристаллического строения по геометрическим признакам разделяются на точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объемные (трехмерные). Размеры точечных дефектов по всем трем направлениям — не более нескольких атомных диаметров. К ним принадлежат вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы и их комплексы.

Дислокации, цепочки вакансий и междоузельных атомов относятся к линейным дефектам. Они имеют атомный размер в двух направлениях, а в третьем направлении их размер может быть соизмерим с длиной кристалла. Плоские поверхностные дефекты малы только в одном измерении. Сюда относятся границы блоков и двойников, дефекты упаковки и т. д.

В отличие от перечисленных микроскопических дефектов существуют объемные (макроскопические) нарушения. Их размеры

несоизмеримы с атомными диаметрами во всех трех направлениях. Сюда относятся поры, трещины и царапины. Таковы дефекты реального кристалла, ответственные за многие его свойства, определяющие процессы подвижности атомов в кристаллической решетке твердых тел. Установление связи между несовершенствами структуры и диффузионными параметрами на «атомном уровне» — одна из важнейших задач современной теории диффузии в твердых телах.

§ 3. Атомная теория диффузии

Атомы в кристаллической решетке совершают непрерывные колебательные движения и обмениваются энергией. Энергия из-за хаотичности теплового движения распределяется неравномерно, и атом, получивший избыток энергии, перейдет в соседнее место в решетке, осуществляя путем таких последовательных переходов диффузию в твердых телах.

Существуют различные механизмы диффузии, как-то: вакансионный, междоузельный, междоузельный путем вытеснения и т. д. Если атом совершает переходы из одного незанятого узла решетки (вакансии или дырки) в другой, то говорят, что он мигрирует по вакансионному механизму. В таком случае перемещение атома в соседнюю вакансию приведет к переходу вакансии в обратном направлении. Элементарным процессом является скачок одного атома. Однако передвигающийся атом окружен другими и рассматриваемая задача сводится к взаимодействию многих тел.

На рис. 4, а представлена плоская решетка из плотно упакованных слоев. Атому A , находящемуся рядом с вакансией, для передвижения в нее необходимо несколько раздвинуть шары 1 и 2 (рис. 4, а). Рис. 4, б иллюстрирует необходимость передвижения четырех соседей (заштрихованные атомы) в гранецентрированной кубической решетке для перескока одного атома в вакантное место в указанном стрелкой направлении. Следовательно, при миграции атома из исходного положения в другое энергетическое положение происходит локальное искажение решетки, т. е. преодоление некоторого потенциального барьера. Высота этого потенциального барьера носит название энергии активации миграции точечного дефекта (рис. 5). Если перемещение атома осуществляется путем переходов из одного положения в междоузлии в другое, то говорят о «междоузельном» механизме диффузии. На рис. 6 представлен путь внедренного атома, диффундирующего из положения 1 в положение 2 в плоскости (100) гранецентрированной кубической решетки. Перед перемещением атома 1 атомы матрицы 3 и 4 должны раздвинуться, т. е. необходимо преодолеть энергетический барьер для локального расширения решетки.

Междоузельный механизм доминирует в твердом неметаллическом теле, если внедренный атом не сильно искажает решетку.

Энергия миграции по междоузлиям в плотно упакованной решетке часто чрезвычайно велика. В таком случае диффузия происходит путем механизма вытеснения, значительно уменьшающего необхо-

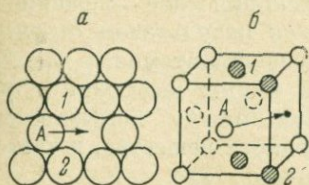


Рис. 4. Две модели, иллюстрирующие перемещение атома в соседнюю вакансию в гранцентрированной кубической решетке.

а — плоская решетка из плотно упакованных шаров; б — четыре атома (заштрихованных) в элементарной ячейке, которые должны подвинуться, чтобы произошел перескок.

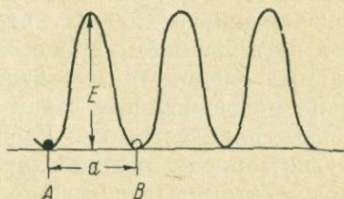


Рис. 5. Схематическое изображение величины потенциального барьера E , который необходимо преодолеть атому для перемещения из положения A в положение B .

димые изменения решетки. Говорят, что внедренный атом диффундирует по механизму вытеснения, если он выталкивает одного из ближайших соседей в междоузлие, занимая его место в решетке.

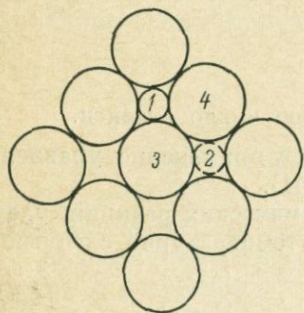


Рис. 6. Путь внедренного атома, диффундирующего по междоузельному механизму.

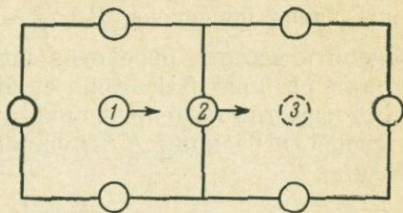


Рис. 7. Диффузия в гранцентрированной кубической решетке по механизму вытеснения.

Рис. 7 иллюстрирует сказанное. Междоузельный атом 1 вытесняет соседний атом 2 в место 3, осуществляя перемещение.

Таковы некоторые из общепринятых механизмов миграции в твердой фазе. Действительная картина перемещений чрезвычайно сложна из-за существования и подвижности комплексов

дефектов, взаимодействия примесей с точечными дефектами, аннигиляции дефектов и т. д. Общие теории этого вопроса достаточно подробно освещены в ряде монографий (Герцрикен, Дехтяр, 1960; Новигов, 1968; Дамаск, Динс, 1966; Шьюмон, 1966). Из всего вышеизложенного следует, что макроскопическое смещение частиц в диффузионном процессе является результатом отдельных случайных элементарных актов перемещения атомов.

Одна из важнейших задач атомной теории диффузии — установление количественных соотношений между коэффициентом диффузии, определяющим скорость переноса вещества, и частотой и числом атомных перескоков в твердом теле.

Математическая теория случайных блужданий, впервые поставленная на обсуждение Эйнштейном и Смолуховским в 1905 г., в приложении к диффузионным проблемам помогает установить зависимость между средним смещением атома и частотой атомных переходов (Шьюмон, 1966)

$$\sqrt{\bar{R}_n^2} = \sqrt{nr}, \quad (10)$$

где \bar{R}_n — среднее смещение, r — расстояние одного перехода, n — число переходов.

Следующее уравнение определяет взаимосвязь между средним смещением и коэффициентом диффузии D :

$$\bar{R}_n^2 = nr^2 = 6Dt \quad (11)$$

или

$$D = \frac{1}{6} \Gamma r^2, \quad (12)$$

где r — длина перескока, $\Gamma = \frac{n}{t}$ — среднее число скачков.

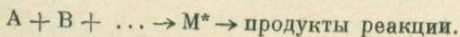
Оценить частоту переходов позволяет применение уравнений кинетики реакций (Glasstone et al., 1941).

Как известно из теории кинетики химических реакций, удельная скорость реакции K изменяется с температурой следующим образом:

$$K = Ae^{-E/RT}, \quad (13)$$

где A — число молекул, вступающих в реакцию, $e^{-E/RT}$ — доля молекул, обладающих энергией E , избыточной по отношению к средней энергии молекул, E — энергия активации.

В рамках теории абсолютных скоростей реакции, развитой Эйрингом с соавторами, предполагается, что образование продуктов реакции — результат распада «активного комплекса», возникающего на определенном этапе реакции между реагирующими молекулами при соприкосновении. Схематически это можно представить так:



Скорость реакции определяется концентрацией «активных комплексов» c_{M^*} и частотой пересечения барьера, равной, согласно методам статистической механики, $\frac{kT}{h}$, где k — постоянная Больцмана, h — константа Планка, т. е.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{kT}{h} \cdot c_{M^*}. \quad (14)$$

Скорость химической реакции равна

$$\frac{dQ}{dt} = K c_A c_B, \quad (15)$$

где удельная скорость

$$K = \frac{dQ}{dt} / c_A c_B \quad (16)$$

или

$$K = c_{M^*} \frac{kT}{h} / c_A c_B, \quad (17)$$

т. е.

$$K = \frac{kT}{h} K^*, \quad (18)$$

где K^* — константа равновесия между реагентами (A+B) и активным комплексом M^* .

Если K^* — константа равновесия, а ΔS^* , ΔH^* и ΔG^* — энтропия, энтальпия и свободная энергия реакции, то

$$K = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}, \quad (19)$$

$\frac{kT}{h} e^{\Delta S/R}$ заменяет в уравнении (13) A , $e^{-\Delta H/RT}$ заменяет в уравнении (13) $e^{-E/RT}$.

Развитую теорию можно применить к диффузионным проблемам, полагая, что в данном случае активным комплексом является частица с энергией, достаточной для пересечения барьера.

Проведем аналогию между частотой перехода через барьер Γ и удельной скоростью химической реакции

$$\Gamma = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (20)$$

или

$$\Gamma = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G/RT}, \quad (21)$$

где ΔG — изменение свободной энергии области, в которой атом смещается из своего исходного положения к перевальной точке, т. е. работа обратимого изотермического процесса при постоянном давлении, затрачиваемая на медленное передвижение атома к седловой точке при непрерывном согласованном движении атомов матрицы.

Уравнение (21) записывается в следующей форме:

$$\Gamma = \nu e^{-\Delta G/RT}, \quad (22)$$

где ν обычно принимается равной дебаевской частоте (10^{13} сек.⁻¹) колебаний в направлении седловой точки. Точное определение этого параметра — один из труднейших вопросов теории атомной диффузии. Наконец, уравнение, связывающее коэффициент диффузии с частотой перескоков, принимает следующий вид:

$$D = r^2 \nu e^{-\Delta G/RT}, \quad (23)$$

или

$$D = r^2 \nu e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}, \quad (24)$$

или в более общей форме:

$$D = r^2 \gamma \nu e^{\Delta S/R} e^{-\Delta E/RT}, \quad (25)$$

где γ — геометрическая константа решетки, E — экспериментальная энергия активации.

В самом общем виде получаем следующее:

$$D = D_0 e^{-E/RT}. \quad (26)$$

Уравнение (26) — хорошо известная эмпирическая зависимость между коэффициентом диффузии и температурой.

D_0 отождествляется с частотой колебания в решетке и, как следует из вышеизложенного, равно $\gamma r^2 \nu e^{\Delta S/R}$, E — экспериментальная энергия активации, зависящая от межатомных сил решетки, R — газовая постоянная.

Сложная картина несовершенств (дефектов) кристаллической решетки и, как следствие, различные механизмы перемещения атомов — все это находит свое отражение в экспериментально вычисленных параметрах D , D_0 и E , определяющих процесс диффузии.

МИГРАЦИЯ АТОМОВ ГЕЛИЯ И АРГОНА В ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ

§ 1. Подвижность гелия и аргона в естественных минералах

В случае диффузии радиогенных атомов благородных газов в решетке естественных минералов речь идет либо о миграции стабильного изотопа, образованного в твердой фазе путем радиоактивного распада, либо радиоактивного изотопа, гомогенный раствор которого искусственно получают в результате ядерных реакций.

Методы, применяемые для определения диффузионных параметров, в большинстве случаев основаны на изучении процессов выделения газов при различных температурах опыта. Для расчета диффузионных констант используется уравнение (5), согласно которому доля газа, выделенного из минерала при определенной температуре и за известное время эксперимента, позволяет вычислить коэффициент диффузии D .

Экспоненциальный характер зависимости коэффициента диффузии от температуры (см. уравнение 26) дает возможность рассчитать другой параметр диффузии — энергию активации процесса — из данных опыта по газоотделению при различных температурах. Обычно применяются следующие экспериментальные методы, отличающиеся по схемам нагревания образца.

1. Изотермический отжиг — выдерживание навески образца при постоянной температуре в течение определенного времени. Другая разновидность этой методики — непрерывное фиксирование скорости выделения в зависимости от времени.

2. Изохронный или ступенчатый отжиг. Образец выдерживается в течение одинаковых промежутков времени при ряде последовательно повышающихся температур и вычисляется доля газа, выделенного за определенное время при каждой температуре эксперимента.

3. Изучение кинетики выделения газа при непрерывном повышении температуры образца с постоянной скоростью — так называемый динамический отжиг, далее описанный более детально.

Определение количества выделенного газа, если речь идет о радиоактивном изотопе, проводится техникой счета радиоактивного излучения, достаточно чувствительной для определения параметров диффузии даже при комнатной температуре. При изучении миграции стабильных изотопов используется прецизионная масс-спектральная аппаратура с чувствительностью, достаточной для проведения опытов, начиная с 200, 300° С. С отдельными деталями техники измерений можно познакомиться в опублико-

важных работах (Герлинг, Морозова, 1957, 1958; Fechtig, Kalbitzer, 1956; Амирханов и др., 1959а, б).

Среди многочисленных калийсодержащих минералов наиболее простой структурой кристаллической решетки обладают сильвины. Рассмотрим миграцию He и Ar в структуре этих минералов.

Ряд работ Гентнера с соавторами (Gentner et al., 1953а, б, 1954а, б) посвящен вопросам диффузии аргона и гелия в сильвинах месторождения Бугинген. В исследованных минералах была обнаружена зависимость между размерами кристаллов и степенью сохранности аргона. При одном и том же содержании калия концентрация аргона больше в пробах из крупнокристаллических слоев. Вследствие этого потери радиогенного аргона были объяснены объемной диффузией. Возможность поверхностной диффузии была отклонена авторами в связи с большими колебаниями в содержании аргона. Согласно формулам диффузии, с учетом уравнения радиоактивного распада существует определенная зависимость между средней концентрацией аргона в кристалле (\bar{c}) и величиной его зерна (a)

$$\bar{c} = c_{k_0} f(D/a^2; \lambda_k, \lambda, t),$$

где c_{k_0} — концентрация K^{40} , λ_k — константа K -захвата, $\lambda = \lambda_k + \lambda_\beta$ — общая константа радиоактивного распада.

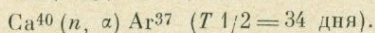
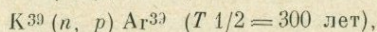
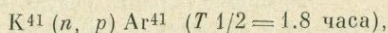
Для ряда заданных значений D и t авторы пользуются теоретической кривой зависимости c от a . Экспериментальные точки удовлетворительно согласовались с рассчитанными, что и явилось подтверждением существования объемной диффузии. Предложенный метод дает возможность вычислять D и t одновременно. Продолжением работы было определение диффузионных констант He^4 и Ar^{40} в чистом NaCl, а затем в двух группах природных сильвинов E_0 и H-12.

В случае чистой NaCl путем дробления и отсеивания отбирались кристаллы с $d=0.6$ и 1.3 мм. Затем пробы выдерживались при определенных температуре и давлении в атмосфере гелия в течение времени, необходимого для гомогенного распределения газа (12 ч.). Далее, изучение процесса кинетики выделения позволило произвести расчеты коэффициента диффузии D в области температур от 500 до $650^\circ C$. Откладывая $\lg D$ в зависимости от $1/T$, авторы получили в случае чистой NaCl прямую линию. Коэффициенты диффузии, полученные при одинаковых температурах для кристаллов различных размеров, оказались равными, что подтверждало наличие объемной диффузии. Исследование природного сильвина E_0 (45% KCl и 55% NaCl) показало, что уже при температуре $220-250^\circ C$ выделяется 10% гелия за счет диффузии. Затем выделение наступает в области температуры от 420 до 450° .

Чрезвычайная неравномерность выделения гелия предполагает выделение газа в этой температурной области из включений

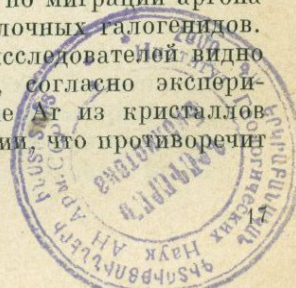
путем их раскалывания. При температурах от 500 до 600° С опять наблюдается равномерное выделение гелия, но скорость его выделения не зависит от величины зерна. Только если сделать весьма произвольное предположение о том, что после процесса растрескивания все кристаллы обнаруживают среднюю величину зерна 0.4 мм, независимо от их первоначального размера, то величины D для сильвина E_0 согласуются со значениями, полученными на чистой NaCl. Другой сильвин — Н-12 (40% KCl и 60% NaCl) ведет себя совсем иначе. Весь гелий выделяется в области 220—250° С, и количественная зависимость между D , d и T , необходимая в случае объемной диффузии, отсутствует. Авторы полагают, что причиной являются нарушения структуры природного сильвина. Следовательно, уже на основании этих первых работ можно было сделать предположение о том, что сложная нарушенность природных минералов затрудняет получение информации о диффузионных параметрах.

Соли галоидоводородных кислот — самые простые по структуре, технически доступные чистые системы, изучение которых позволяет вводить и контролировать дефекты структуры, что весьма существенно с точки зрения количественной информации о нарушениях кристалла и о диффузионных параметрах. Отсюда понятен интерес к изучению диффузии благородных газов из искусственно выращенных кристаллов. Для получения гомогенного раствора атомов редких газов в кристаллах солей используют метод нейтронной активации. Аргон может быть получен в результате следующих реакций:



Первая из приведенных реакций неудобна ввиду малого периода полураспада изотопа Ar^{41} . Вторая впервые использовалась Рейнольдсом для изучения миграции аргона из стекла (М. В. Reynolds, 1957), а впоследствии и рядом других авторов при изучении диффузии аргона из кристаллов KCl, KBr, KJ (Fechtig et al., 1960, 1961; Kalbitzer, 1962; Richter et al., 1965). Последняя из вышеприведенных реакций применялась для использования миграции газов в природных кальцийсодержащих минералах (Fechtig et al., 1961).

На рис. 8 приведены современные данные по миграции аргона из искусственно выращенных кристаллов щелочных галоидидов. При сопоставлении результатов различных исследователей видно очевидное расхождение данных. Например, согласно экспериментальным данным Кальбитцера, выделение Ar из кристаллов KCl характеризуется одной энергией активации, что противоречит данным других авторов.



Широко обсуждался в литературе и возможный механизм перемещения атомов Ag в кристаллической решетке сильвинов. Кэртис и Рейнольдс (Curtis a. Reynolds, 1958) проводили сравнение между диффузией атомов Ag и ионов K^+ в KCl, миграция которых подробно рассматривалась в работах Ф. Зейта (1949).

Ионы K^+ диффундируют по решетке KCl, последовательно переходя на вакантные места K^+ . Вычисленный Кэртисом и Рей-

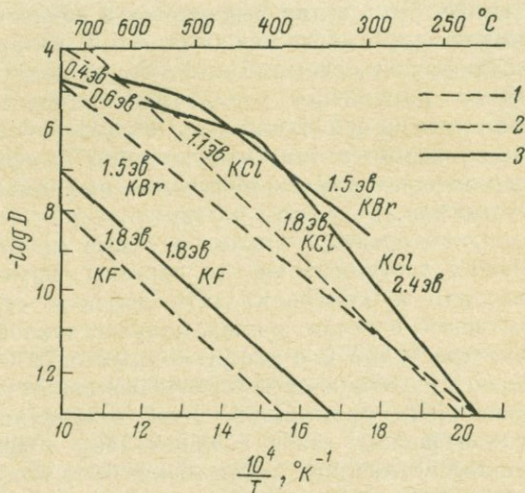


Рис. 8. Экспериментальные результаты диффузии Ag в кристаллах KF, KCl, KBr.

1 — Кальбитцер; 2 — Матике; 3 — Рихтер и Цимен.

нольдсом коэффициент диффузии ионов калия при $40^\circ C$ составил $4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$, что оказалось весьма близким к значению, полученному Гентвером для коэффициента диффузии аргона. Однако трудно допустить одинаковый механизм диффузии аргона и калия. Авторы приписывали аргону перемещение по парным вакансиям (K^+Cl^-). Энергия перехода по парным вакансиям приблизительно равна 1 эв, а скорость диффузии зависит от плотностей ассоциированных пар. Так как число таких парных вакансий мало по сравнению с вакансиями типа K^+ , то коэффициент диффузии аргона должен быть меньшим, нежели коэффициент диффузии иона калия. С механизмом двойных вакансий согласуются результаты по диффузии аргона в монокристалле KCl, выполненные Рихтером и Цименом (рис. 7). Энергия активации выделения аргона из сильвина, определенная Х. И. Амирановым и др. (1959б) в области температур $300-500^\circ C$, оказалась равной 2 эв. Авторы отстаивают дырочный механизм миграции.

В настоящее время предложена и широко дискутируется так называемая «пузырьковая» теория диффузии атомов благородных газов в конденсированных фазах, основанная на концентрации и последующем выделении газов из различного рода радиационных нарушений в кристаллах. Этот вопрос подробно будет обсуждаться в главе III.

В заключение после рассмотрения работ по силивинам следует подчеркнуть неоднозначность результатов относительно диффузионных параметров и возможных механизмов перемещения атомов редких газов.

Естественно, что вопрос еще более усложняется при переходе к рассмотрению других силикатных минералов разнообразного химического состава и различной нарушенности кристаллической решетки в результате длительной термической истории. Это в первую очередь относится и к таким широко распространенным калийсодержащим минералам, как слюды и полевые шпаты. Рейнольдс (Reynolds J. H., 1957) изучал диффузию радиогенного аргона из одновозрастных лепидолита и полевого шпата. Для вычисления коэффициентов диффузии использовалась модель изотропной объемной диффузии из сферы с нулевой концентрацией аргона на поверхности.

Экстраполяцией полученных данных к температуре 300°C был вычислен коэффициент диффузии D в полевоом шпате ($> 10^{-19} \text{ см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$). Такое значение D объясняло 35% потерю аргона в минерале возраста $2000 \cdot 10^6$ лет с радиусом зерна 1 см. Откладывая $\lg D$ в зависимости от $\frac{1}{T}$, автор получает для слюды и полевого шпата кривые различного типа. В случае лепидолита кривая резко изменяет наклон между $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Это заставляет предполагать две составляющие выделения аргона: аргон, связанный в решетке менее прочно, и аргон, прочно удерживаемый решеткой слюды, характеризующийся резко выраженной температурной зависимостью коэффициента диффузии. В случае полевого шпата точки располагаются на кривой. Однако полученная кривая может быть результатом существования в микроклине аргона, легко выделяющегося, связанного с небольшими значениями энергии активации перемещения. В связи с этим и значение D , полученное экстраполяцией, может относиться только к небольшой части непрочно связанного аргона. Это согласуется с первыми экспериментами Э. К. Герлинга по выделению аргона из микроклин-пертита (Герлинг и др., 1955). Уже тогда автор отметил, что часть аргона выделяется в области температур от 500 до 700°C , после чего выделение прекращается и снова начинается около 900°C . Автор считает, что существуют по крайней мере два положения аргона в микроклин-пертите с различными энергиями активации выделения. Рис. 9 иллюстрирует сказанное.

Трудно согласиться с тем, что только объемная диффузия является причиной потери аргона полевыми шпатами. Ведь вся история этих минералов свидетельствует о наличии многочисленных трещин и большой внутренней поверхности. При высоких температурах калиевый и натриевый полевые шпаты образуют твердый раствор. Его распад при температурах 300—400° С приводит к увеличению внутренней поверхности. Кроме того, те многочисленные метаморфические изменения, которым легко подвергается минерал, также способствуют нарушению его структуры и тем самым облегчают выделение радиогенного газа.

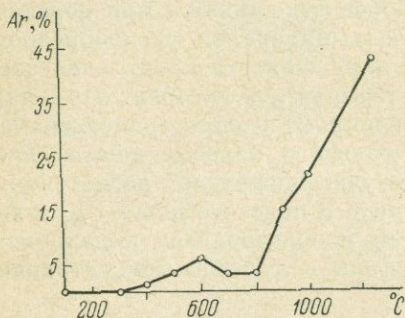


Рис. 9. Количество аргона, выделяющегося из микроклина при различных температурах опыта.

Ноддак и Цайтлер (Noddack, Zeitler, 1956) изучали диффузию Ar^{40} из ортоклаза в области температур от 500 до 1000° С. Исследуемые образцы выдерживались при нужной температуре и выделяющиеся из них газы адсорбировались через определенные промежутки времени на углях при температуре жидкого кислорода. Затем газы очищались и измерялось количество радиогенного аргона. Результаты представлялись на диаграммах,

где по оси ординат откладывалось количество выделенного аргона, а по оси абсцисс время выделения. Анализируя полученные данные, авторы отмечали следующее.

1. При всех температурах выше 788° К какое-то количество аргона быстро выделяется в первые минуты. Выделяющееся количество описывается следующим уравнением:

$$\mu = \alpha (T - 788^\circ),$$

где $\alpha = 0.025 \cdot 10^{-5}$ см³/г.

2. Выделение газа из крупных зерен (1 мм) протекает быстрее, чем из мелких (0.3 мм).

3. Полученные экспериментальные кривые не описываются простой экспоненциальной зависимостью, и коэффициент диффузии является функцией времени выделения t и температуры T .

На основании всего перечисленного авторы делают вывод об отсутствии объемной диффузии. Исследования зерен после прогрева показали, что наряду с зернами известного диаметра появляются меньшие и некоторое количество пыли. Исследователи считают, что выделение аргона происходит за счет десорбции с поверхностей, образующихся в результате распада зерен при резком нагревании. Трудно согласиться с таким механизмом выделения,

поскольку для заметной отдачи в результате увеличения поверхности необходимо измельчить минерал по крайней мере до размеров порядка нескольких десятков ангстрем.

Гентнер и Клей (Gentner, Kley, 1957), определяя содержание аргона в одновозрастных слюде и полевоом шпате, также обнаружили некоторые потери аргона для полевого шпата. Тщательный анализ с помощью поляризационного микроскопа показал наличие метаморфических изменений. Авторы полагают, что метаморфические изменения, большая внутренняя поверхность, с одной

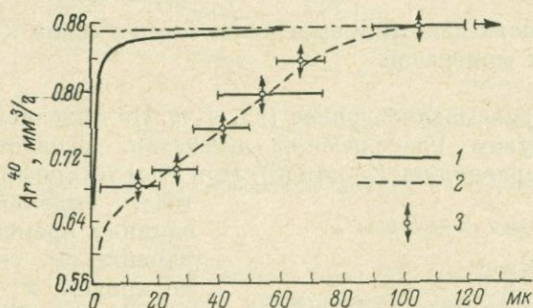


Рис. 10. Содержание аргона в микроклине в зависимости от величины зерна.

1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная кривая; 3 — ошибка в определении аргона.

стороны, и объемная диффузия, с другой — являются причинами потери аргона. Аргон перемещается в кристалле в результате объемной диффузии, но не покидает минерал, а накапливается у границ зерен и на внутренних поверхностях. Изучая влияние измельчения на содержание аргона, авторы установили, что для фракций < 100 мк потери составляют 5%, а для 5—10 мк они уже достигают 30—50%. Авторы приводят теоретическую кривую зависимости потерь аргона от величины зерна, вычисленную, исходя из предположения, что атомы аргона в кристалле распределены гомогенно и в результате измельчения смогут выделиться только те из них, которые окажутся на вновь образованных поверхностях. Экспериментальные кривые значительно отклонялись от теоретической (рис. 10). По мнению авторов, это и являлось доказательством того, что большое количество аргона было накоплено на внутренних поверхностях в результате объемной диффузии газа в решетке. Однако полученные результаты могут быть и следствием изменения кристаллической решетки при измельчении.

Справедливым следует считать утверждение, что не только объемная диффузия, но и вторичные изменения нарушают цельность структуры полевого шпата и приводят к тому, что часть

аргона передвигается и может покинуть минерал за время его существования. Вычисление коэффициентов диффузии часто затруднительно из-за некоторых особенностей в механизме перемещения атомов инертных газов в твердых телах.

Рассмотрим более подробно некоторые работы по кинетике выделения атомов гелия и аргона, начало которых относится к 1939 г., когда Э. К. Герлинг (1939) впервые начал изучать миграцию гелия в урановых минералах.

§ 2. Особенности кинетики выделения атомов гелия и аргона из природных минералов

Как уже указывалось ранее (гл. I, § 1), выделение газа, согласно формулам классической диффузии, удовлетворительно описывается уравнением (5) или (6). При этом логарифм количества

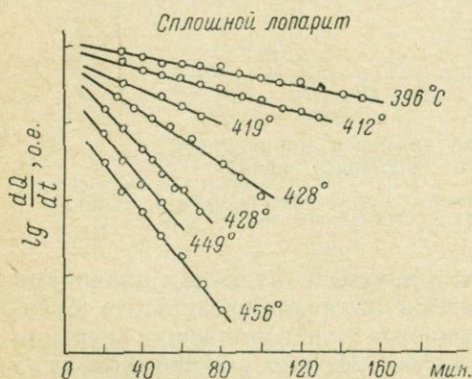


Рис. 11. Зависимость скорости выделения гелия от времени из лопарита.

газа, выделяющегося в единицу времени, должен изменяться со временем по кривой и только при достаточно больших значениях времени диффузии t и фактора Фурье $F_0 = \frac{Dt}{R^2}$ газоотделение будет описываться приближенным уравнением (8). Согласно табулированным данным (Лыков, 1952), первое приближение можно использовать при $F_0 = 0.10$ и даже несколько меньших значениях. Однако в 1939 г. Э. К. Герлинг применил указанное уравнение для изучения выделения гелия из радиоактивных минералов и показал, что миграция этого газа из хорошо образованных кристаллов лопарита следует строго первому приближению уравнения (8). Как видно из рис. 11, для этого минерала прямые линии были получены через 10—15 минут после начала нагревания. То же самое наблюдалось при выделении гелия из монацита для температур 630 и 650° С (рис. 12), при удалении аргона из флогопита при температурах опыта 790 и 815° С (рис. 13), биотита при $t = 753^\circ$ С (рис. 14) и в ряде других случаев.

Следует отметить, что в указанных минералах радиогенные газы сохранились практически полностью. Критерием сохранности в данном случае служит хорошее совпадение возрастных значе-

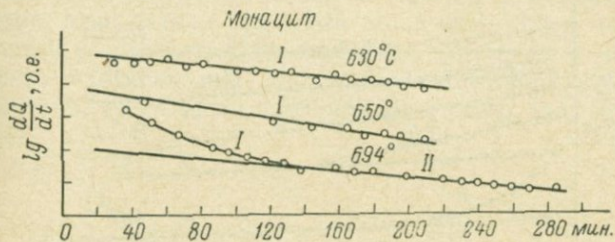


Рис. 12. Кинетика выделения аргона из монацита.

начала наблюдения за процессом газоотделения и в некоторых случаях даже тогда, когда F_0 меньше необходимой величины 0.2.

Согласно законам объемной диффузии, при критерии Фурье (F_0) больше 0.15 линейная зависимость между логарифмом скорости выделения газа и временем должна соблюдаться. Однако мы наблюдали отклонения от этого правила во многих случаях.

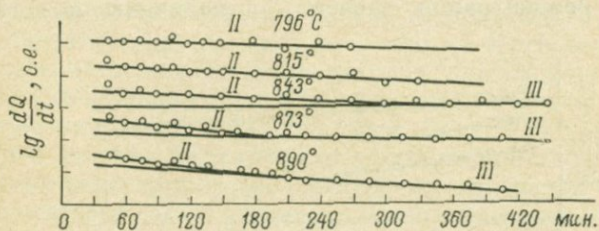


Рис. 13. Кинетика выделения аргона из флогопита.

Например, выделение гелия из монацита при температурах 520, 538, 556° С следует первому приближению при значениях фактора Фурье, равных 0.2; 0.5; 0.6 соответственно (рис. 15). Для температуры 582° С F_0 больше единицы и, следовательно, теоретически линейная зависимость должна соблюдаться еще более строго, что противоречит эксперименту (рис. 16). Аналогичные отклонения были обнаружены при изучении кинетики выделения гелия и аргона и из других минералов. Часто в координатах $\lg \frac{dQ}{dt}$, t

при низких температурах были получены прямые линии, а при высоких, когда $F_0 > 1$, наблюдалась нелинейная зависимость.

Для того чтобы объяснить, почему кинетика выделения благородных газов часто описывается первым приближением уравнения (8), привлечем некоторые соображения относительно влияния

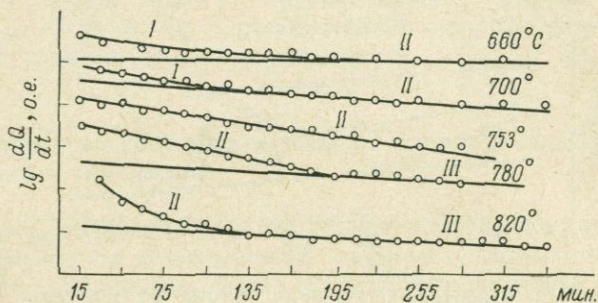


Рис. 14. Кинетика выделения аргона из биотита.

микроструктуры на перемещение атомов в естественных минералах.

Как известно, выделение газа следует строго первому приближению с момента установления градиента концентрации от центра исследуемого образца до его поверхности. Время установления градиента концентрации зависит от величины коэффициентов

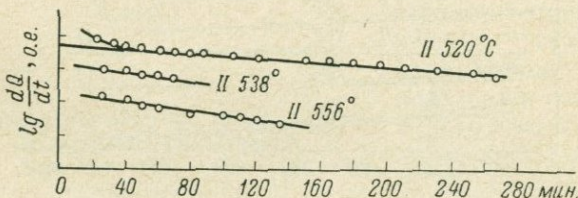


Рис. 15. Кинетика выделения гелия из монацита в интервале температур 520—556° С.

диффузии и от размеров участков кристалла, по которым идет объемная диффузия. Однако все природные кристаллы разбиты на отдельные блоки сетью трещин. Объемная диффузия в таких кристаллах ограничена размерами этих блоков. Размеры же их невелики, а поэтому нужный градиент концентрации устанавливается там за сравнительно короткое время. Следовательно, размеры участков кристаллов, по которым идет объемная диффузия, значительно меньше их геометрических размеров. Это подтвердилось

и опытами по изучению скорости выделения газов из минералов различного размера зерен.

Э. К. Герлинг, изучая миграцию гелия из монацита с размером зерна 0.1 и 0.01, не обнаружил необходимой в случае объемной диффузии обратно пропорциональной зависимости между скоростью гелия и квадратом радиуса частиц. Наклоны прямых, полученные для разных фракций монацита, были одинаковы. Аналогичные результаты были получены и нами на разных фракциях слюды и микроклина. Можно было предположить, что размеры участков, по которым идет объемная диффузия, значительно

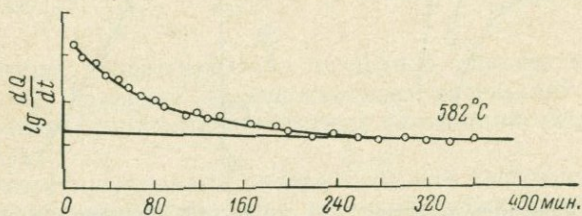


Рис. 16. Кинетика выделения гелия из монацита при 582 °C.

меньше геометрических размеров зерен, и скорость выделения аргона не зависит от величины зерна исследуемой фракции.

Однако в литературе имелись указания на более легкое выделение аргона при низких температурах для фракции слюды < 0.053 мм (Амирханов и др., 1958) и на потери аргона в результате измельчения микроклина (Gentner, Klay, 1957). Мы полагаем, что эти явления не зависят от самой величины зерна, а являются следствием структурных изменений минералов при истирании. Это подтверждается специальными исследованиями по влиянию измельчения на сохранность радиогенного аргона на примере слюд и полевых шпатов. Слюды истирались в механической ступке, измельчались напильником и ножницами. Микроклин дробился на фракции с величиной зерна 1—3 мм и истирался в механической ступке. С целью получения более однородной мелкой фракции материал просеивался сквозь сито в 200 меш.

Рассмотрим характер выделения аргона в зависимости от температуры для фракций микроклина и слюды, измельченных различными способами (рис. 17, 18). Заметно более легкое выделение аргона из мелких фракций, характер выделения связан не только с размером зерна, но и способом измельчения минералов. Что касается слюд, то они в отличие от микроклина потеряли около 30% радиогенного аргона в самом процессе истирания. Табл. 1 демонстрирует эти потери.

В табл. 2 представлено содержание связанной воды в различных образцах измельченных слюд. Приведенные результаты свидетельствуют о некоторых химических изменениях при измельчении.

Наконец, обратимся к рентгенограммам слюд и микроклина различной степени дисперсности (табл. 3). При получении рентге-

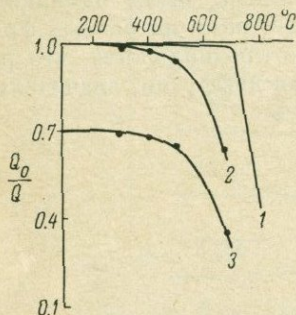


Рис. 17. Зависимость выделения аргона от температуры для различных фракций слюды.

Q_0 — количество Ar, оставшееся в образце после прогрева в течение 2 час. при данной температуре; Q — общее содержание аргона; 1 — образец нарезанной слюды; 2 — образец слюды, измельченной напильником; 3 — образец слюды, истертой в механической ступке.

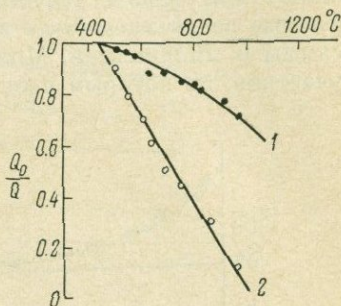


Рис. 18. Зависимость выделения аргона от температуры для различных фракций микроклина.

Q_0 — количество Ar, оставшееся в микроклинке после прогрева в течение 2 час.; Q — общее содержание аргона; 1 — для дробленной фракции микроклина (3—1 мм); 2 — для истертого микроклина.

нограмм использовался метод порошков. Съёмка велась в отфильтрованном медном излучении, в камере 68 мм диаметром, при диаметре образца 0.7 мм. Интенсивность линий определялась визуально, исправление погрешностей велось по особому снимку

Таблица 1

Содержание радиогенного аргона в измельченных слюдах

Минерал	Общее содержание Ar ($\text{см}^3/\text{г}$) в нарезанной слюде (0.1 мм)	Содержание Ar ($\text{см}^3/\text{г}$) в слюде после напильника (< 200 меш)	Содержание Ar ($\text{см}^3/\text{г}$) в истертой слюде (< 200 меш)	Потеря Ar, %
Мусковит, Перти-Варака	$10.03 \cdot 10^{-4}$	$9.74 \cdot 10^{-4}$	$7.06 \cdot 10^{-4}$	30
Мусковит, Рубинов-ая Жила	$9.83 \cdot 10^{-4}$	$9.85 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	24
Флогопит, Алдан	$9.57 \cdot 10^{-4}$	—	$6.66 \cdot 10^{-4}$	30

Содержание воды в измельченных фракциях мусковита

Название фракции	Содержание воды, %
Слюда парезанная (0,1 мм)	4.44
Слюда, измельченная напильником (< 200 меш)	5.6
Слюда, истертая механически (< 200 меш)	6.06

со стандартным веществом, что позволило оценивать величину погрешностей размеров межплоскостных расстояний десятими долями процента (для межплоскостных расстояний, не превышающих 3 Å).

Результаты проделанной работы показали следующее.

1. Рентгенограммы минералов, истертых в механической ступке, резко отличаются от рентгенограмм образцов, измельченных дроблением.

2. Изменение рентгенограмм истертых слюд носит иной характер, нежели изменение рентгенограммы истертого микроклина.

Различие рентгенограмм слюд, измельченных разными способами, хорошо заметно при сопоставлении снимков. Слюды, измельченные напильником, дают дебаеграммы с большим числом значительно более резких линий, чем дебаеграммы слюд, растертых в механической ступке. В свою очередь, рентгенограммы истертого микроклина отличаются от снимков минерала, измельченного обычным путем, тем, что все линии, находящиеся на первой рентгенограмме, становятся размытыми, но не исчезают и не изменяют своего положения. Это позволяет предположить, что нарушения структуры микроклина отличаются от изменений кристаллической решетки слюды. Проведенный нами расчет дебаеграмм слюд показал, что внутренняя перестройка структуры слюды под влиянием кратковременного, но энергичного растирания очень значительна. Так, на дебаеграмме истертого мусковита изменение его структуры сказывается в исчезновении части линий (начиная с 1,25 Å и меньше), а также ряда слабых линий и в остальной части снимка. Кроме того, наблюдается некоторое размытие и изменение величины межплоскостных расстояний линий, а отсюда и параметров ячейки.

Еще более неустойчивой к истиранию оказалась решетка флогопита, которая изменилась настолько сильно, что на рентгенограмме не только исчезло большое количество линий, но и возникли новые (табл. 3, линии №№ 4, 5, 6, 8 и 9). Это явление может служить указанием на появление новой структуры или вещества,

Рентгенометрические данные измельченных калийсодержащих минералов

№ линии	Мусковит измельченный				Флогопит измельченный				Микроклин, измельченный дроблением	
	напильником		в мех. ступке		напильником		в мех. ступке			
	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
1	3	3.90	3	3.98	2	4.08	5	3.84	2	4.52
2	5	3.55	5	3.62	10	3.35	10	3.84	3	4.13
3	9	3.35	9	3.48	3	3.25	1	3.17	2	3.95
4	4	3.20	3	3.19	8	2.508	3	2.926	2	3.76
5	6	3.10	5	3.10	9	2.164	2	2.720	2	3.43
6	7*	2.362	6*	2.857	10	2.002	5	2.640	3	3.34
7	5*	2.789	3*	2.790	5	1.900	4	2.511	10	3.21
8	10	2.586	10	2.591	6	1.847	5	2.438	4	3.16
9	2	2.471			3	1.746	3	2.274	3	3.02
10	7	2.375	6	2.370	10	1.661	5	2.187	3	2.940
11	2	2.255			9	1.588	8	2.020	3	2.890
12	6	2.189	4*	2.191	2	1.537	10	1.548	2	2.768
13	8	2.130	7	2.134	2	1.479	8	1.376	3	2.625
14	3	2.050	3	2.058	1	1.435	3	1.336	3	2.580
15	10	1.988	10*	2.009	10	1.406			3	2.518
16	2	1.952			3*	1.362			2	2.441
17	2*	1.868			3	1.312			1	2.365
18	1	1.726			3	1.225			5	2.176
19	8	1.645	6*	1.65	4	1.221			2	2.131
20	5	1.590	5	1.59	2*	1.128			1	2.104
21	5*	1.555	5	1.56	6	1.083			7	2.001
22	4*	1.521	3	1.53	5	1.060			2	1.967
23	10	1.494	8	1.50	2	1.046			4	1.935
24	2	1.450			7*	1.017			4	1.874
25	3	1.430			7*	9948			8	1.821
26	1	1.409			6	9690			1	1.701
27	8	1.350			3**	9064			2*	1.674
28	5	1.335	4	1.35	3	7725			3	1.634
29	1	1.317	2	1.32	7	8665			3	1.615
30	8	1.297	5	1.30	6	8492			4	1.591
31	4*	1.264	2	1.27	6	8359			2	1.565
32	8	1.246	3	1.25					4	1.528
33	4*	1.220							2*	1.468
34	2	1.205							6	1.471
35	2	1.193							4	1.443
36	3*	1.164							3	1.422
37	2	1.130							3	1.408
38	6	1.112							1	1.364
39	2	1.100							3	1.326
40									3	1.316
41									4*	1.303
42									3	1.295
43									3	1.278
44									4	1.269
45									2	1.206
46									1	1.190

Таблица 3 (продолжение)

№ линии	Мусковит измельченный				Флогопит измельченный				Микроклин, измельченный дроблением	
	напыльником		в мех. ступке		напыльником		в мех. ступке			
	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
47									3*	1.177
48									4	1.158
49									7	1.142
50									2*	1.136
51									4*	1.121
52									4*	1.101
53									4*	1.091

$a=5.20$ $a=5.21$ * Размытая линия.
 $e=8.98$ $e=9.19$ ** Дальше все линии размыты.
 $c=20.05$ $c=21.70$

образующихся под влиянием процесса истирания. Что касается изменения рентгенограмм микроклина, истертого в механической ступке, то, как только что говорилось, оно носит иной характер. Имеющиеся линии не исчезают, не изменяют своего местоположения, а значительно расширяются (в 2—3 раза) и становятся размытыми, причем это изменение линий происходит равномерно по всей длине пленки. Это обстоятельство позволяет думать, что при истирании микроклина имеет место чрезвычайно большое искажение структуры минерала.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что более легкое выделение аргона из измельченных фракций объясняется не уменьшением размеров участков диффузии, а связано с глубокими структурными изменениями, которые, как известно, имеют место при истирании (Цветков, Вальяшина, 1956; Mackenzie, Milne, 1953; Герлинг и др., 1961). Таким образом, эксперименты относительно влияния степени дисперсности минерала на характер кинетических кривых выделения радиогенных He^4 и Ar^{40} показали, что истинные размеры участков диффузии значительно меньше геометрических размеров взятых фракций и неизвестных для природных минералов. В таком случае не следует вычислять значение коэффициента диффузии D , а достаточно ограничиваться величиной D/R^2 .

Для некоторых минералов, например слюд, можно предположить, что размеры участков диффузии ограничены одним слоем атомов. В таком случае атому аргона необходимо преодолеть большой энергетический барьер только один раз, чтобы попасть на плоскость спайности, диффузия по которой не связана с большими значениями энергии активации перемещения. Можно пред-

полагать, что такой механизм выделения газов имеет место и в минералах, структура которых очень сильно нарушена. Это относится к очень древним уранинитам и некоторым монацитам, структура которых нарушена радиоактивным распадом, и к микроклин-пертиту. Структура последнего нарушена пертитизацией, т. е. распадом твердого раствора калиевого и натриевого полевых шпатов. Весьма вероятно, что нарушениями охвачено большинство элементарных ячеек кристалла. В таких минералах диффундирующему атому аргона или гелия также необходимо преодолеть большой энергетический барьер только один раз, после чего атомы попадают в нарушенную область кристаллической решетки, перемещение по которой значительно облегчено. Кинетика такого процесса выделения гелия или аргона аналогична кинетике реакции первого порядка

$$\frac{dn}{dt} = K(n), \quad (27)$$

где K — константа скорости выделения, n — число атомов, оставшихся в образце к моменту времени t , $\frac{dn}{dt}$ — количество газа, выделяющегося в единицу времени.

Такой односкачковый или малоскачковый механизм миграции может быть характерен для многих естественных минералов, ввиду их значительной нарушенности. Отсюда так же понятно, почему во многих опытах линейная зависимость логарифма скорости выделения от времени наблюдается с самого начала эксперимента.

Сложные кривые в координатах $\lg \frac{dQ}{dt}$, t при выделении газа методом изотермического отжига Э. К. Герлинг объяснил существованием в кристаллической решетке минералов нескольких положений атомов редких газов, выделение из которых связано с различными значениями энергий активации. Кривая — результат одновременного выделения по крайней мере из двух различных состояний. Считая процессы выделения из каждого положения независимыми, нетрудно графически разделить эти состояния и вычислить энергии активации выделения как гелия, так и аргона для каждого из них в отдельности.

На рис. 14 изображены кривые кинетики выделения аргона из биотита. На рис. 19 в качестве примера представлены после внесения соответствующих поправок прямые зависимости скорости выделения газа от времени для II положения аргона в исследованном биотите. Условно положением № I называют энергетическое состояние атомов аргона с наименьшей энергией активации выделения. Каждому последующему положению: II, III и т. д., соответствуют все большие значения теплот диффузии. Если известны величины наклона кинетических прямых при различных

температурах, пропорциональные коэффициентам диффузий, то возможно провести расчет энергии активации выделения атомов газа, откладывая $\lg K$ против $\frac{1}{T} \cdot 10^6$ (см. формулу 18).

Энергия активации выделения аргона из основного II его состояния в биотите оказалась равной 57 000 кал./моль (рис. 20).

Предложенным способом были определены энергия активации выделения гелия из урановых минера-

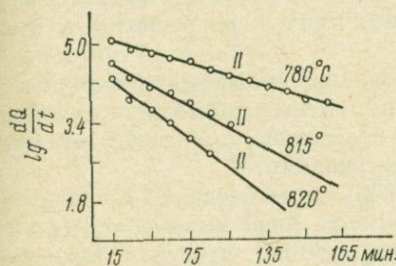


Рис. 19. Прямые, полученные для биотита после поправок.

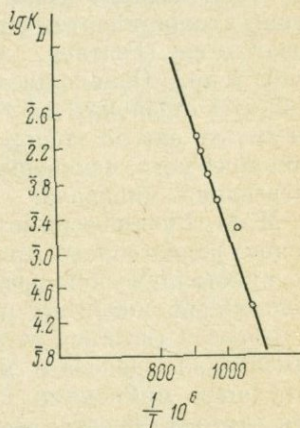


Рис. 20. Теплота диффузии для биотита: $E=57\ 000$ кал. на г-атом Ar.

лов и аргона из слюд и полевых шпатов. Полученные результаты представлены в табл. 4.

При рассмотрении результатов видно, что в ряде случаев удается выделить 4—5 положений атомов инертных газов с соот-

Таблица 4

Энергии активации выделения гелия и аргона из минералов

Минерал	Диффундирующий газ	Энергия активации, ккал./моль
Уранинит	Гелий	19; 15
Монацит	»	60
Монацит	»	6; 28; 41; 50
Лопарит сплошной	»	34
Пойкилитовый лопарит	»	22; 34
Самарскит	»	59; 71; 81
Мусковит	Аргон	92
Биотит	»	57
Флогопит	»	67
Микроклин-пертит	»	15; 26; 42; 99; 130
Мусковит измельченный	»	18; 37; 72

ветствующими значениями энергий активации выделения. Как правило, это справедливо для минералов сильно нарушенной структуры: либо радиоактивным распадом (ураниниты, монациты), либо другими процессами, например, пертитизацией или истиранием.

Существование различных значений энергий активации выделения атомов инертных газов было подтверждено многими исследователями (Гентнер, Амирханов, Брандт, Рейнольдс, Баадсгаард и др.). Однако дискуссионным остается вопрос относительно природы отдельных состояний атомов благородных газов, существуют ли они до отжига или это продукт отжига, т. е. результат динамического изменения кристаллической решетки в процессе нагревания минерала?

М. М. Рубинштейн и С. Б. Брандт связывают различные положения радиогенного аргона в полевых шпатах с изменениями их кристаллической решетки вследствие процессов моноклинно-триклинной инверсии при нагревании.

Еверден (Everden et al., 1960) первый сделал попытку экспериментально доказать на примере ряда минералов (флогопит, глауконит, микроклин, санидин, лейцит), что различные положения аргона просто результат изменений при температурном отжиге. В случае диффузии аргона из флогопита и глауконита авторы исследовали кинетику выделения газа в автоклаве под большим давлением паров воды, полагая, что высокое парциальное давление воды будет препятствовать изменениям решетки, связанным с дегидратацией, и в вакуумных условиях.

Линейная зависимость в координатах $\lg D$ от $\frac{1}{T}$ была получена при проведении опыта в условиях автоклава, в отличие от кривой, рассчитанной для вакуумных условий.

В координатах $\lg D$ от $\frac{1}{T}$ не соблюдалась линейная зависимость в случае микроклина, что авторы связали с изменением структуры этого минерала в процессе нагревания, так как для санидина, лишенного изменений в этих же координатах, была получена прямая линия. На основании рассмотренных экспериментальных данных был сделан вывод об одном положении атомов аргона в минералах до нагревания. Сделанное заключение может быть справедливым в случае некоторых минералов, например, слюд, решетка которых подвержена сильным изменениям в процессе нагревания за счет дегидратации и окисления. Однако предложенный вывод не однозначен и не может быть распространен на все минералы ввиду многочисленных и различных дефектов структуры, определяющих индивидуальное поведение атомов их кристаллических решеток в процессах диффузии.

Следует учитывать скорость изменения параметров решетки по сравнению со скоростью выделения газов в лабораторных

условиях миграции. Например, известно, что изменения в решетке микроклина протекают сравнительно медленно и вряд ли могут оказать практически влияние на быстрый процесс выделения атомов аргона в высокотемпературных условиях. Может быть, в данном случае нельзя отбрасывать возможность существования различных энергетических положений атомов аргона до отжига или отличных механизмов миграции в различных температурных интервалах.

Последнюю точку зрения разделяют Баадсгаард с соавт. (Baadsgaard et al., 1961). Они также изучали диффузию аргона из санидина и получили прямую линию в координатах $\lg D/R^2, \frac{1}{T}$ для хорошо образованного минерала и сложную кривую в тех же координатах в случае санидина, сильно нарушенного, с большим количеством включений и микроклина. Данные представлены на рис. 21. Анализируя результаты, авторы отклоняют вакансионный механизм диффузии, а также возможное радикальное

влияние изменений решетки в процессе опыта и приходят к выводу, что аномальный характер экспериментальной кривой для санидина «гроунест» объясняется нарушенной структурой минерала. Именно из-за своего неравноценного положения в решетке по отношению к дефектам выделение различных атомов аргона связано с различными значениями энергий активации.

По существу этот случай совершенно аналогичен рассмотренному Э. К. Герлингом примером со сплошным и пойкилитовым лопаритом. Изучая миграцию гелия из сплошного лопарита, автор вычислил одну энергию активации его выделения. В пойкилитовом лопарите с нарушенной кристаллической решеткой был обнаружен целый ряд различных состояний гелия со своими энергиями активации перемещения.

Таким образом, все приведенные выше результаты относительно особенностей перемещения атомов редких газов в решетке минералов в основном сводятся к следующему.

1. Многие авторы отмечали особенности миграции атомов He и Ar, которые не укладывались в рамки формализма объемной

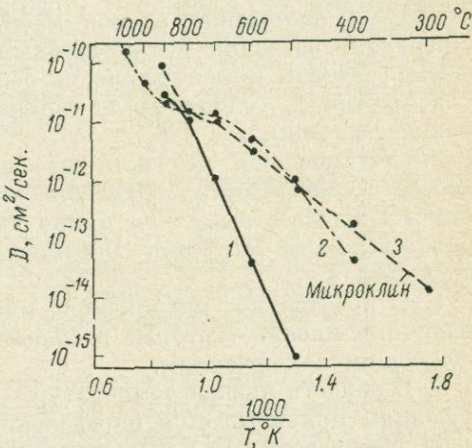


Рис. 21. Логарифм коэффициента диффузии в зависимости от обратной температуры.

1 — санидин, Кинекуле; 2 — санидин, Гроунест; 3 — микроклин.

диффузии. Чаще всего это выражалось в сложном характере зависимости в координатах D/R^2 от $\frac{1}{T}$ при использовании математических уравнений объемной диффузии или сложном характере кинетических кривых при изотермическом отжиге.

2. Интерпретация сложной зависимости в координатах $\lg D/R^2$ от $\frac{1}{T}$ привела авторов к единому мнению о существовании различных положений атомов инертных газов в естественных минералах, оставляя дискуссионным вопрос о причинах этого явления (динамические изменения решетки в процессе нагревания в лабораторных условиях или сильная нарушенность кристаллических решеток).

3. Установлено, что истинные размеры участков диффузии меньше геометрических размеров анализированных фракций и остаются неизвестными для природных минералов. Имеет смысл только величина D/R^2 или D/a^2 в отличие от D (R и a — радиусы миграции).

4. Относительно механизмов миграции существуют самые различные мнения, которые в общем виде можно свести к двум следующим заключениям.

а. В области низких температур — необъемная диффузия. Нарушениям приписывается определенное количество радиогенных газов с неизвестным механизмом перемещения.

В области высоких температур — объемная диффузия. Отклонения от формализма объемной диффузии, если они существуют (а они всегда есть за исключением синтетической KCl и других искусственно выращенных кристаллов), авторы объясняют так называемым «эффектом величины зерна», т. е. существованием целого набора участков диффузии неизвестного размера. Считается это особенно справедливым в случае изучения миграции в метеоритах, состоящих из отдельных поликристаллических зерен микронного размера. В таком случае в процессе диффузии происходит увеличение эффективного радиуса диффузии ($a_{эфф.}$) в связи с более быстрым истощением мелкой фракции. Вводя поправку на размеры $a_{эфф.}$, авторы исправляют экспериментальные результаты. Нам кажется это объяснение искусственным приемом исправления экспериментальных данных при желании оставаться в рамках традиционных представлений классической диффузии.

б. Другая точка зрения основана на том, что многочисленные эксперименты не подтверждают влияние степени дисперсности минералов и метеоритов (Левский, Апруб, 1970) на характер кинетических кривых. Конечно, следует учитывать возможность, что истинные участки диффузии настолько малы, что мы не можем дойти до такой степени измельчения, не затронув и не изменив структуру кристаллической решетки.

Однако, так как практически всегда кинетика выделения атомов инертных газов описывается удовлетворительно уравнением химической реакции первого порядка, то нет необходимости пользоваться формализмом объемной диффузии. Это находится в соответствии с сильной нарушенностью природных минералов, бесконечно большим количеством стоков и, следовательно, односкачковым или малоскачковым механизмом диффузии.

5. Если при интерпретации сложных кривых кинетики выделения He и Ar из минералов уместно говорить о том, что мы имеем дело с рядом простых процессов, каждый из которых характеризуется своей энергией активации выделения, то логичнее предполагать существование спектров энергий активации выделения атомов редких газов (Мурин и др., 1962).

§ 3. Спектры значений энергий активации выделения гелия и аргона из минералов

С аналогичными явлениями распределения по энергиям активации столкнулся Вэнд (Vand, 1943) при изучении отжига нарушений в металлических пленках, полученных методом конденсации в вакууме.

Автор пришел к выводу, что в основе явления отжига дефектов лежат кинетические процессы первого порядка, независимые один от другого, обладающие одним частотным фактором и распределенные квазинепрерывно по энергиям активации. Для выявления первоначального энергетического спектра из данных отжига автор предложил два метода:

- 1) по скорости отжига образцов, нагреваемых при постоянной температуре, т. е. изотермический отжиг;
- 2) по скорости отжига образцов при непрерывном повышении температуры с постоянной скоростью, так называемый метод «темперинг».

В последние годы эти методы получили свое дальнейшее развитие в связи с интенсивным изучением радиационных эффектов в твердых телах. Как известно, радиационное воздействие приводит к образованию внутри твердых тел различного рода дефектов, и как следствие этого, к изменению различных физических и химических свойств образцов. Отсюда ясна важность изучения температурного отжига, в основе кинетики которого также лежат простые процессы отжига дефектов, каждый из которых связан со своей энергией активации. В связи с этим математический аппарат Вэнда был развит дальше и детализирован работами ряда ученых и в первую очередь Праймака (Primak, 1955). Во многих экспериментальных случаях удалось обнаружить широкие спектры энергий активации (Динс, Винйард, 1960).

Теперь понятно, почему, касаясь вопроса о диффузии гелия и аргона минералов, сильно нарушенных в результате радиоактив-

ного распада или других процессов, по-видимому, логичнее говорить о спектре значений энергии активации. Если это справедливо, то кинетика процесса диффузии аналогична процессам отжига физических и химических нарушений, возникающих в кристалле под влиянием корпускулярного или электромагнитного излучения.

Теория явления

Предположим сначала, что мы имеем дело с процессом диффузии, характеризуемым одним определенным значением энергии активации. Для отжигаемого образца произвольной формы всегда можно найти ряд ортогональных функций $\varphi_i(\mathbf{r})$, для которых

$$\nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + \lambda_i \varphi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (28)$$

и на границах

$$\varphi_i = 0. \quad (29)$$

Здесь \mathbf{r} — радиус-вектор, проведенный из начала координат, λ_i — постоянная величина, определяемая размером и формой образца. Общее решение уравнения диффузии для интересующего нас случая имеет вид

$$c(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \varphi_i(\mathbf{r}) e^{-\lambda_i D t}, \quad (30)$$

где D — коэффициент диффузии, а коэффициенты a_i определяются распределением начальной концентрации аргона в образце — $c(\mathbf{r}, 0)$. Поскольку в ряду (30) члены высокого порядка быстро уменьшаются, то при достаточно больших t

$$c(\mathbf{r}, t) \approx a_0 \varphi_0(\mathbf{r}) e^{-\lambda_0 D t}. \quad (31)$$

Во многих экспериментальных случаях выражение (31) оказывается практически справедливым в течение всего времени наблюдения.

В качестве примера можно дать оценку времени релаксации Θ , необходимого для достижения этого асимптотического распределения, хотя бы в случае образца сферической формы радиуса ρ . Это время, в течение которого практически «затухнут» высшие члены ряда (30), оказывается равным:

$$\Theta \approx (\lambda_0 D)^{-1} = \frac{\rho^2}{4\pi^2 D}.$$

Уравнение (31) представляет собой временную зависимость, характеризующую химическую реакцию первого порядка

$$\frac{dn}{dt} = -Kn, \quad (27)$$

где K — константа скорости, n — число «непрореагировавших» молекул — в нашем случае атомов аргона, оставшихся в образце к моменту времени t .

Определение энергии активации в случае применимости эквивалентных уравнений (31) или (27) возможно хорошо известными методами.

Если процесс диффузии осуществляется атомами, находящимися в различных состояниях с функцией распределения по энергиям активации

$$P_0 = P_0(E) \left(\int_0^{\infty} P_0(E) dE = 1 \right),$$

то количество атомов благородного газа, оставшегося в образце при изотермическом отжиге к моменту времени t , выразится в виде

$$p(t) = \bar{c}(t) V = \bar{c}_0 V \int_0^{\infty} P_0(E) f\left(\frac{Dt}{R^2}\right) dE. \quad (32)$$

Здесь $\bar{c}(t)$ — средняя концентрация атомов газа в момент времени t , \bar{c}_0 — начальная концентрация, V — объем исследуемого образца, R — характеристическая длина, например радиус шара в случае образца сферической формы.

Конкретный характер функции f определяется геометрическими условиями опыта.

Заметим, что

$$D(E) = D_0 e^{-E/\tau}, \quad (33)$$

где E — энергия активации (выражаемая в электронвольтах или калориях), $\tau = kT$ (эВ).

Как следует из равенств (32) и (33), скорость потери аргона при отжиге выразилась равенством

$$\frac{dp(t)}{dt} = V \frac{dc}{dt} = c_0 V \int_0^{\infty} P_0(E) \frac{D_0 e^{-E/\tau}}{R^2} \cdot \frac{df(y)}{dy} dE, \quad (34)$$

где

$$y = \frac{Dt}{R^2} = \frac{D_0 e^{-E/\tau} t}{R^2}. \quad (35)$$

Если мы имеем дело с широким спектром энергии активации, то скорость потери аргона в первую очередь определяется экспоненциальной зависимостью функции $e^{-E/\tau} df/dy$ от E . Возможная зависимость D_0/R^2 от E — есть некоторое «возмущение», не учитываемое в нашей предложенной теории. Скорость потери газа

в данный момент времени определяется тем самым диффузией тех атомов газа, для которых абсолютное значение величины $e^{-E/\tau} df/dy$, рассматриваемой как функция E , имеет максимум.

Характеристическая энергия активации — E_0 , так сказать «ответственная» за диффузионные потери в данный момент времени, находится из равенства

$$\frac{\partial}{\partial E} \left[e^{-E/\tau} f' \left(\frac{D_0 t}{R^2} e^{-E/\tau} \right) \right] = -\frac{1}{\tau} e^{-E/\tau} f'(y) - e^{-E/\tau} \frac{D_0 t}{R^2} \cdot \frac{1}{\tau} e^{-E/\tau} f''(y) = 0, \quad (36)$$

где y определяется равенством (35), иначе

$$f'(y) + y f''(y) = 0. \quad (37)$$

Из функционального равенства (29) следует:

$$\frac{D_0 t}{R^2} e^{-E_0/\tau} = \text{const.} \quad (38)$$

Тем самым

$$E_0 = \tau \ln Bt, \quad (39)$$

где B — постоянная.

Мы можем считать, что атомы, диффузия которых идет с энергией активации, меньшей E_0 , к моменту времени t покинули образец, атомы с большей энергией активации процесса диффузии все еще «сидят» в образце. Если аппроксимировать $f(y)$ ступенчатой функцией, мы получим приближенные равенства

$$p(t) = c_0 V \int_{E_0}^{\infty} P_0 dE \quad (40)$$

и, используя (32),

$$\frac{dp(t)}{dt} = c_0 V P_0(E_0) \frac{dE_0}{dt} = -c_0 V P_0(E_0). \quad (41)$$

Окончательно получаем

$$P_0(E) = P_0[\tau \ln Bt] = -\frac{t}{\tau} \cdot \frac{dp}{c_0 V}. \quad (42)$$

Предложенная формула (42) позволяет определить вид спектра энергий активации из данных опыта по удалению радиогенных аргона и гелия при изотермическом прогреве. Для этого необходимо отложить по оси ординат $\frac{dp}{dt} t$, а по оси абсцисс $kT \ln t$. Однако для вычисления абсолютных величин энергий активации надо знать еще и значение частотного фактора B . Поэтому следует выполнить серию опытов при различных значениях T . Путем совмещения спектров или их отдельных участков, полученных

при различных температурах отжига, мы можем найти постоянную B и тем самым неизвестное начало отсчета по оси энергий E_0 .

Заметим, что экспериментальное определение вида спектра энергий активации процесса диффузии весьма чувствительно к ошибкам опыта. Кроме того, следует учитывать разрешающую способность предложенного приближенного метода обработки экспериментальных данных порядка $3kT$, т. е. в обычной для отжига области температур (1000°C) * порядка 0.1 эв ($\sim 2000\text{ кал./моль}$).

В качестве примера размытия спектра, вызванного самим методом расчета, на кривой рис. 22 представлен вид рассчитанного по формуле (42) спектра для случая диффузии из сферы с одной единственной энергией активации. Соответствующие вычисления выполнены при этом по численным данным табл. 4, 5 книги А. В. Лыкова (1952). Мы использовали эту методику для того, чтобы изучить спектры энергий активации выделения гелия и аргона из минералов.

Наблюдение за кинетикой выделения проводилось на массспектрометре методом изотермического отжига (Герлинг, Морозова, 1963).

На рис. 23 отложены данные изотермического отжига для монацита при различных значениях kT , а на рис. 24 представлен весь спектр, полученный совмещением его отдельных участков при $\ln B = 24$. Максимум приходится на энергию активации в $53\,000\text{ кал.}$, что хорошо согласуется со значением в $60\,000\text{ кал./г-атом He}$, полученным другим методом. Кроме того, со стороны больших значений энергии активации начинает вырисовываться еще один максимум. По-видимому, оставшееся в образце количество гелия выделяется с еще большим значением энергии активации. Это так называемое второе состояние He было обнаружено и в опытах, проведенных по другой методике, что ясно видно из рис. 12.

Для уранинита спектр энергий активации, рассчитанный при $\ln B = 4$, изображен на рис. 25. Полученное здесь совмещение несколько хуже. Само экспериментальное определение спектра весьма чувствительно к ошибкам опыта. Однако на рисунке реально различимы два довольно размытые спектра с максимумами, приходящимися на энергии активации приблизительно в $12\,000$ и $20\,000\text{ кал./г-атом He}$. Для этого же уранинита Э. К. Герлингом были также обнаружены два значения энергии активации выделения He. Величина 9600 была приписана диф-

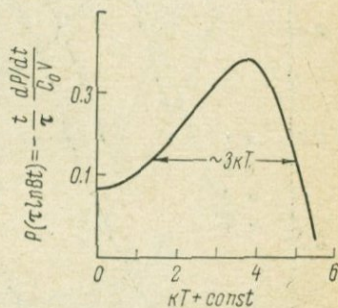


Рис. 22. Расчетная форма моноэнергетической линии.

фузии He по нарушениям, значение в 19 000 кал. связывалось с диффузией по решетке (Герлинг, 1957).

Для выявления спектров активации радиогенного Ag из минералов нами были выбраны мусковит «Перти-Варака», нарезанный ножницами и измельченный, и микроклин-пертит «Панфилова Варака».

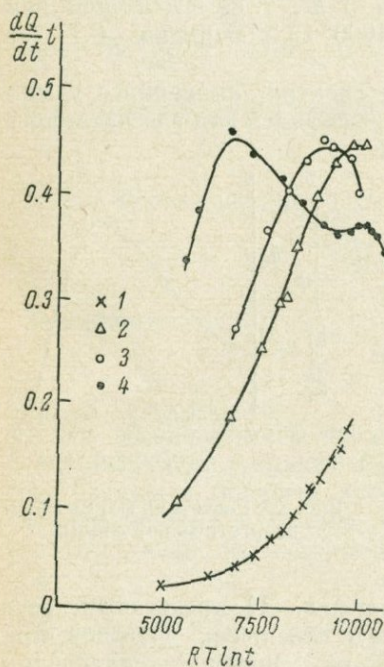


Рис. 23. Результаты изотермического отжига гелия из монацита.

1 — 577° C; 2 — 630° C; 3 — 650° C; 4 — 694° C.

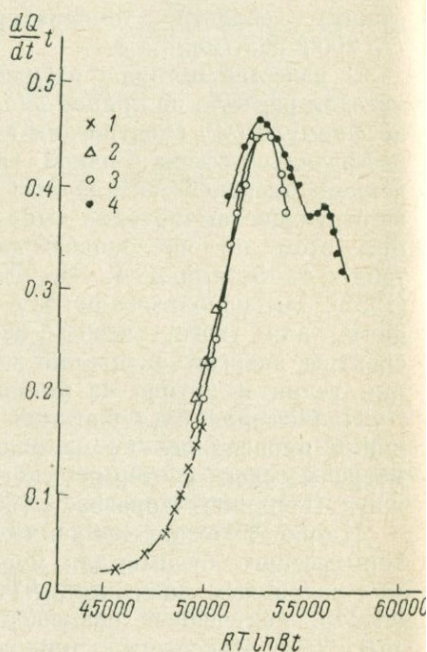


Рис. 24. Спектр энергий активации выделения гелия из монацита при $\ln B = 24$.

1 — 577° C; 2 — 630° C; 3 — 650° C; 4 — 694° C.

Экспериментальные данные для нарезанного мусковита представлены на рис. 26. Совмещенный спектр при $\ln B = 40$ изображен на рис. 27. Из рисунка отчетливо виден спектр с максимумом, приходящимся на энергию активации в 93 000 кал. Со стороны больших значений энергии активации наблюдается сравнительно крутой спад и минимум, отделяющий, по-видимому, аргон, выделение которого из структуры связано с еще большими значениями энергии. Ранее нами уже было показано, что в мусковите «Перти-Варака» большая часть аргона связана с энергией активации в 92 000 кал. (Герлинг и др., 1961), а небольшая оставшаяся часть аргона выделяется при еще более высоких значениях теплот

диффузии. Эта же слюда, измельченная в механической ступке или напильником, претерпевает значительные изменения кристаллической решетки. В результате структурных изменений при истирании, как известно, слюды могут терять до 30% содержащегося в них аргона. Выделение же оставшегося аргона связано с целым набором или спектром энергий активации.

На рис. 28 представлен размытый спектр сильно измельченной слюды, полученный с помощью методики изотермического отжига.

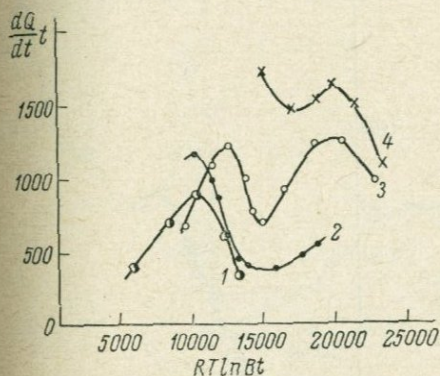


Рис. 25. Спектр энергии активации выделения гелия из уранинита при $\ln B = 4$.

1 — 400° С; 2 — 500° С; 3 — 600° С; 4 — 700° С.

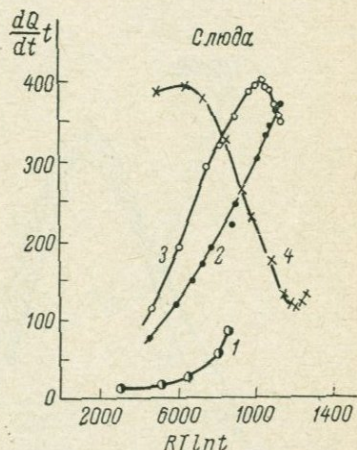


Рис. 26. Экспериментальные данные изотермического отжига аргона из мусковита «Перти-Варака».

1 — 700° С; 2 — 740° С; 3 — 780° С; 4 — 840° С.

Как видно из рисунка, максимумы несколько не соответствуют ранее определенным значениям 18 000, 37 000 кал. Это связано, по-видимому, с тем, что при совмещении отдельных участков спектра в области температур 500—700° С использовалось лишь одно значение $\ln B = 20$. Однако величина B характеризует некоторую постоянную решетки и, следовательно, она может иметь несколько отличные значения для тех участков решетки, которые в разной степени затронуты изменениями. В этом смысле показателем тот факт, что выше температуры 700° С мы больше уже не можем получить совмещения при $\ln B = 20$. По-видимому, начинается выделение аргона из той части решетки, которая не затронута ни изменениями при истирании, ни процессом дегидратации, и $\ln B$ для этих участков возрастает.

Аналогичное явление наблюдается и для микроклин-пертита «Панфилова Варака», экспериментально полученный спектр которого представлен на рис. 29. Из рисунка ясно видна низко-

температурная часть спектра в области 500—700° С, где максимум соответствует энергии активации в 45 000 кал. при $\ln B=20$. Низкотемпературная область чрезвычайно размыта по сравнению с теоретической разрешающей способностью метода, что указывает на наличие множества состояний радиогенного аргона в нарушенной пертитизацией структуре микроклина. В высокотемпе-

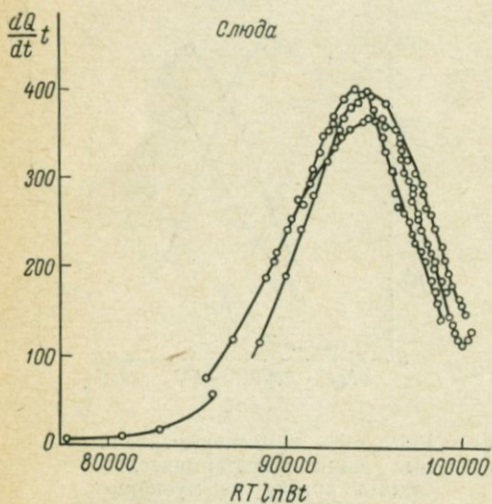


Рис. 27. Спектр энергий активации выделения аргона из мусковита «Перти-Варака» при $\ln B=40$.

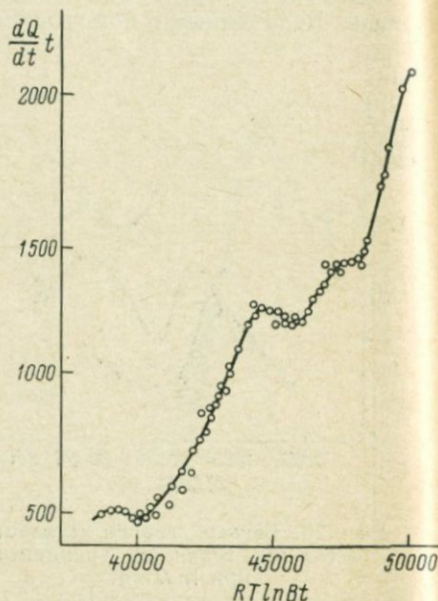


Рис. 28. Спектр энергий активации выделения аргона из измельченного мусковита (фракция, прошедшая сквозь сито в 200 меш) при $\ln B=20$.

ратурной области реально виден максимум, соответствующий энергии активации в 70 000 при $\ln B=20$ и 80 000 при $\ln B=25$.

Для этого же микроклина нами были получены значения в 15 000, 24 000 и 42 000 кал. для низкотемпературной области и 99 000 и 130 000 кал. для высоких температур опыта. Некоторое несовпадение величин также объясняется тем, что при совмещении в широком интервале температур использовалось единственное значение $\ln B=20$. Это не совсем справедливо, поскольку для микроклин-пертита значения частотного фактора могут быть различны не только за счет нарушений различного характера. Не следует забывать также, что в этом минерале имеет место взаимное прорастание калиевого и натриевого шпатов, диффузия из которых может характеризоваться различными значениями B . Уже при использовании $\ln B=15$ для низких температур и $\ln B=25$ в высоко-

температурной области мы тем самым можем несколько расширить область спектра и приблизить результаты к значениям, полученным по старому приему выделения отдельных состояний.

Таким образом, в основном результаты различных методик согласуются между собой. Следует отметить, однако, что экспериментальное выявление энергетического спектра предложенным

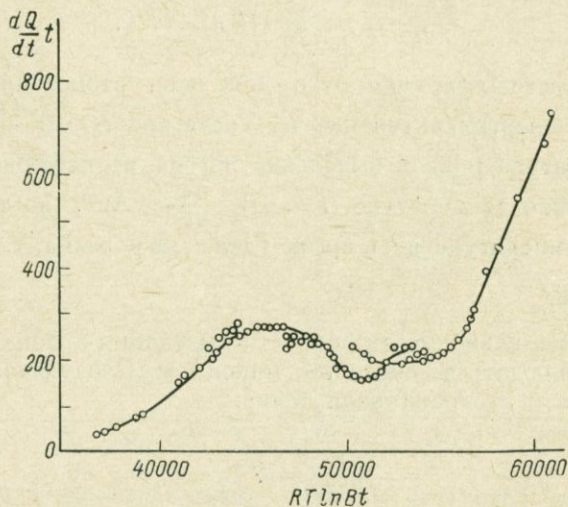


Рис. 29. Спектр энергий активации выделения радиогенного аргона из микроклин-пертита при выборе $\ln B = 20$.

методом изотермического отжига весьма трудоемко. Кроме того, основная трудность и вносимая ошибка получаются за счет подбора одного частотного фактора B в широком температурном интервале. Поэтому второй метод непрерывного повышения температуры образца с постоянной скоростью нагрева образца кажется нам более перспективным.

Метод «темперинг»

Метод «темперинг» является более наглядным, быстрым и, наконец, требует меньшей затраты вещества по сравнению с методом изотермического отжига. При изложении метода мы в основном используем математический аппарат, предложенный Вэндом. Скорость выделения радиогенного аргона для общего случая может быть выражена следующей зависимостью:

$$\frac{d \text{Ar}^{40}}{dt} = -C \text{Ar}^{40} (E, t) e^{-E/kT}, \quad (43)$$

где $\text{Ar}^{40}(E, t)$ — число атомов радиогенного аргона в образце с энергией активации E в момент времени t , k — постоянная Больцмана, C — частотный фактор решетки.

В нашем случае $T = \alpha t$, где α град./мин. — скорость увеличения температуры образца. Тогда

$$\frac{d \text{Ar}^{40}}{dt} = -C \text{Ar}^{40}(E, t) e^{-E/k\alpha t}. \quad (44)$$

Для простоты примем, что для всех атомов аргона имеет место одна энергия активации E . Тогда при $t_0 = 0$ $\frac{d \text{Ar}^{40}}{dt} = 0$, так как температура мала и выделение аргона не наблюдается. При очень высокой температуре ($t = \infty$) $\frac{d \text{Ar}^{40}}{dt} = \text{Ar}^{40}$, но так как при высокой температуре весь аргон удален из образца, т. е. $\text{Ar}^{40} = 0$, то $\frac{d \text{Ar}^{40}}{dt} = 0$.

На кривой зависимости скорости выделения аргона от времени должен наблюдаться, очевидно, максимум. Следующее равенство имеет место в экстремальной точке:

$$\frac{E}{Ck\alpha t^2} = e^{\frac{-E}{k\alpha t}}. \quad (45)$$

Из этого уравнения E можно определить, однако, только в том случае, если известна величина постоянной C . Для минералов значение постоянной C априори определить вряд ли возможно. Необходимо поэтому для исключения C провести отжиг по крайней мере при двух разных скоростях нагрева α_1 и α_2 . Решая систему двух уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{E}{Ck\alpha_1 t^2} &= e^{\frac{-E}{k\alpha_1 t}}, \\ \frac{E}{Ck\alpha_2 t^2} &= e^{\frac{-E}{k\alpha_2 t}}, \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

окончательно получим для E , переходя от t к T

$$E = \frac{R \left(\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} + 2 \ln \frac{T_{\max_2}}{T_{\max_1}} \right) T_{\max_1} T_{\max_2}}{T_{\max_1} - T_{\max_2}}, \quad (47)$$

где R — газовая постоянная.

Подстановка найденного значения E в любое из уравнений (46) дает величину постоянной C .

Необходимое оборудование аналогично применяемому при термографических исследованиях минералов. В качестве нагревательного устройства используется тигельная печь. Напряжение на обмотку печи снималось с выхода автотрансформатора (ЛАТР-1). Контакт последнего равномерно вращался синхронным двигателем с редуктором, который допускал ступенчатое изменение передаточного числа. Скорость выделения Ar^{40} непрерывно измерялась

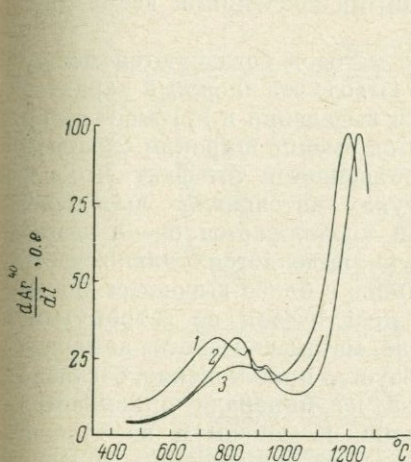


Рис. 30. Кинетика выделения радиогенного аргона из микроклин-пертита в зависимости от температуры при нагревании образца с постоянной скоростью.

1 — $\alpha=3.7$ град./мин.; 2, 3 — $\alpha=10$ град./мин.

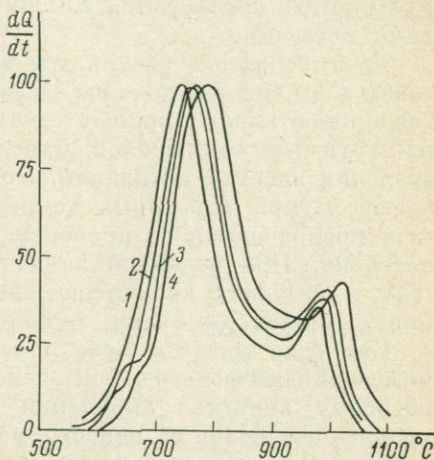


Рис. 31. Зависимость скорости выделения радиогенного аргона из биотита от температуры при различных скоростях нагревания минерала.

1 — $\alpha=4.33$ град./мин.; 2 — $\alpha=5.58$ град./мин.; 3 — $\alpha=7.43$ град./мин.; 4 — $\alpha=11$ град./мин.

масс-спектрометром. В качестве иллюстрации на рис. 30, 31 представлены результаты, полученные для микроклин-пертита и биотита «Панфилова Варака». Скорость нагрева изменялась от 3.7 до 11 град./мин. Вычисления по формуле (41) для микроклина дают следующие значения: 32 000, 46 000 и 100 000 кал./моль.

Второй пик на кривых скорости имеет необычную структуру, но отмечается для всех опытов и был признан реальным.

В случае биотита наряду с двумя основными положениями, которые четко фиксируются при записи, наблюдается в трех случаях площадка, указывающая на состояние аргона с минимальной энергией активации. Значения энергии активации для I, II и III состояний аргона соответственно равны: $33\ 000 \pm 5000$, $48\ 000 \pm 4000$ и $69\ 000 \pm 6000$ кал./моль. Из двух или нескольких опытов можно определить постоянную C и построить фундаментальную функцию распределения по энергиям

активации $F_0(E) = \frac{d \text{Ar}^{40}/dt}{Rf(C, t)}$. Однако, как показывают расчеты, в случае биотита величина постоянной C соответственно равна $9 \cdot 10^6$, $1.9 \cdot 10^9$ и $9.1 \cdot 10^{10}$ для I, II и III положений. Построение фундаментальной функции $F_0(E)$ при одной величине C не представляется возможным. Разные значения C соответствуют разным состояниям кристаллической решетки. Приведенные данные для биотита согласуются с полученными значениями всеми другими методами.

Таким образом, результаты всех методов согласуются между собой и мы еще раз должны сделать вывод, что сложный характер экспериментальных кривых кинетики выделения и аргона и гелия из нарушенных минералов объясняется именно широким спектром значений энергий активации. Это объясняет и тот факт, что начавшееся при некоторых температурах интенсивное выделение газа прекращается со временем или продолжается очень незначительно. При заданной температуре выделяется только часть газа, а остальное количество, связанное с более высокими значениями теплот диффузии, остается практически не затронутым.

Как уже указывалось, в основе математического аппарата метода динамического отжига используется приближение, согласно которому кинетика выделения газа из минерала описывается уравнением реакции первого порядка, и максимум на кривой зависимости скорости выделения газа от температуры образца не зависит от величины зерна используемой фракции. Подобное приближение представляется нам вполне обоснованным из-за рассмотренных выше особенностей миграции атомов редких газов в таких сильно нарушенных системах, как природные минералы.

Экспериментально мы никогда не находили зависимости между температурой максимума и величиной зерна минерала при использовании техники линейного нагрева и считаем это справедливым для большинства природных минералов с бесконечно большим числом стоков и малоскачковым механизмом диффузии. Исключения могут составлять самые простые системы, такие как солины или искусственно выращенные кристаллы солей. Тем не менее для внесения ясности в вопрос о возможности использования метода динамического отжига мы считаем необходимым сравнить приведенные ниже данные рис. 32. На рисунке приведены теоретически рассчитанные, согласно формулам диффузии, кривые, максимум которых является функцией величины зерна (Kalbitzer, 1967).

Для сопоставления на этом же рисунке приведены экспериментальные данные Л. К. Левского (1970) для различных фракций метеорита «Жовтневый Хутор». Отчетливо видно отсутствие связи между формой и максимумом кривой и величиной зерна анализируемого метеорита, что согласуется с многочисленными нашими результатами относительно влияния дисперсности образца на ха-

рактический метод динамического отжига не только возможно и справедливо, но, более того, предлагаемый метод обладает явными преимуществами по сравнению со ступенчатым отжигом, благодаря большей разрешающей способности, не говоря уже о скорости и про-

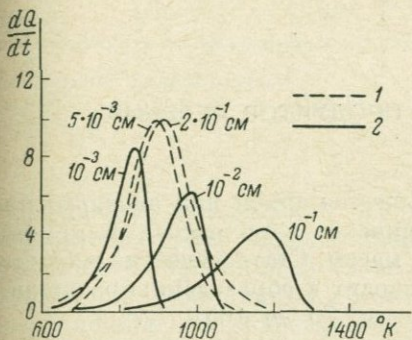


Рис. 32. Зависимость скорости выделения аргона из различных фракций метеорита «Жовтневый Хутор» от температуры при постоянной скорости нагревания образца.

1 — экспериментальные данные (Левский, 1970); 2 — рассчитанные данные, согласно формулам классической диффузии (Kalbitzer, 1968).

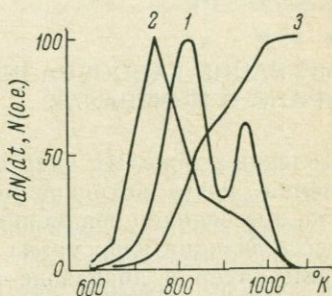


Рис. 33. Вычисленная зависимость скорости выделения газа от температуры ($^{\circ}$ K) при различных схемах нагревания образца со следующими произвольно выбранными параметрами: $E_I=30$ ккал., $C_I=1.67 \cdot 10^5$ сек. $^{-1}$, $E_{II}=45$ ккал., $C_{II}=3.33 \cdot 10^7$ сек. $^{-1}$, $N_{02}=0.4N_{01}$, где N_{01} и N_{02} — первоначальная населенность состояний I и II.

стоте эксперимента (рис. 33). При наличии спектров состояний атомов инертных газов в твердом теле данные других методов обычно усреднены.

В последнее десятилетие появилось много исследований, посвященных изучению влияния радиогенных нарушений на характер выделения редких газов — продуктов ядерного горючего. Было отмечено, что кинетика выделения атомов Хе и Кг также не описывается формулами классической диффузии. Для объяснения экспериментальных результатов была предложена концепция отжига «ловушек», т. е. различных дефектов и нарушений кристаллической структуры. Эта теория подтвердила существование спектров энергий активации отжига атомов инертных газов, продемонстрированных на примере Не и Ar.

Существование энергетических спектров атомов в конденсированных фазах подтверждается многочисленными работами по отжигу радиационных нарушений в искусственных кристаллах и последними работами по миграции атомов свинца в природных минералах (Шестаков, 1969).

1 — динамический отжиг; 2 — изотермический ступенчатый отжиг; 3 — кумулятивный выход диффундирующего газа.

Таким образом, идеи, высказанные Э. К. Герлингом в 1939 г., нашли свое подтверждение через 20 лет в новейших представлениях о дефектах реальных кристаллов, лежащих в основе учения о физике и химии твердого состояния.

Глава III

МИГРАЦИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ УРАНА В МИНЕРАЛАХ

Делением тяжелых ядер называется такой вид ядерного превращения, когда исходное материнское ядро распадается минимум на два осколка соизмеримой массы. Статистический характер процесса деления ядер урана приводит к образованию различных дочерних ядер в диапазоне масс от 70 до 165.

В геохимическом аспекте, а также в плане настоящей работы наиболее интересны ядра-осколки, являющиеся стабильными изотопами благородных газов — ксенона и криптона. Уникальной особенностью ксенона и криптона является то обстоятельство, что подавляющая часть этих элементов на Земле сосредоточена в атмосфере. Поэтому оказывается возможным накопление в природных минералах радиогенных ксенона и криптона в количествах, значительно превышающих нерадиогенный фон этих элементов. Изотопный состав ксенона и криптона, образующихся при делении, существенно отличен от газов атмосферного происхождения (табл. 5, 6).

Таблица 5

Изотопный состав ксенона

Источник ксенона	Содержание изотопа, %								
	Xe ¹³⁶	Xe ¹³⁴	Xe ¹³²	Xe ¹³¹	Xe ¹³⁰	Xe ¹²⁹	Xe ¹²⁸	Xe ¹²⁶	Xe ¹²⁴
Спонтанное деление урана-238	39.71	33.16	23.69	3.24	—	0.11	—	—	—
Атмосфера	8.87	10.44	26.89	21.18	4.08	26.44	1.919	0.090	0.096

Сказанное выше делает возможным использование газообразных продуктов деления ядер при решении многих геологических, геохимических и космохимических проблем.

Накопление радиогенных газов в природных объектах определяется двумя противоположно действующими процессами: с одной стороны, идет постоянное поступление газа за счет радиоактивного

Изотопный состав криптона

Источник криптона	Содержание изотопа, %					
	Kr ⁸⁶	Kr ⁸⁴	Kr ⁸³	Kr ⁸²	Kr ⁸⁰	Kr ⁷⁸
Спонтанное деление урана-238	84.5	12.7	2.75	—	—	—
Атмосфера	17.37	56.90	11.55	11.56	2.27	0.354

превращения материнских ядер, с другой — возможен также непрерывный или эпизодический процесс потерь газа за счет диффузии. В предыдущей главе приведены данные о диффузионных потерях радиогенных аргона и гелия минералами. Изучению миграционной способности тяжелых благородных газов в урановых и урансодержащих минералах посвящена настоящая глава.

Необходимость изучения миграции ксенона и криптона определяется не только задачами геохронологии и геохимии элементов нулевой группы. Урановые и урансодержащие минералы являются интересным объектом изучения механизма диффузии, поскольку в их кристаллической структуре образуется целый набор изотопов газов нулевой группы с атомными радиусами от 1.2 Å у гелия до 2.2 Å у ксенона. Первоначальные структуры урановых и урансодержащих минералов, как правило, оказываются интенсивно нарушенными радиоактивным излучением. Радиационные эффекты в твердых телах и их роль в процессах диффузионного переноса сейчас являются одной из актуальных проблем физики твердого тела.

Обсуждение проблем миграции радиогенных ксенона и криптона в структурах минералов мы начнем с установления факта потерь этих газов различными природными образованиями.

§ 1. Сохранность ксенона и криптона в природных минералах

В качестве меры, характеризующей степень сохранности радиогенного газа в минерале, примем коэффициент сохранности C , определяемый как

$$C = \frac{Q_{\text{изм}}}{Q_{\text{теор}}},$$

где $Q_{\text{изм}}$ — концентрация газа в минерале, определенная экспериментально, $Q_{\text{теор}}$ — теоретически ожидаемая концентрация радиогенного газа в минерале известного возраста при отсутствии потерь газа.

Сохранность радиогенных гелия, ксенона и криптона в урановых и урансодержащих минералах

Минерал, место отбора или обозначение образца	Промытый возраст по Pb/U , млн лет	U, %	He, см ³ /г	U Kr_2 , см ³ /г $\times 10^{-9}$	U Xe_2 , см ³ /г $\times 10^{-9}$	Коэффициенты сохранности		
						C_{He}	C_{Kr_2}	C_{Xe_2}
О к с и л ы								
Уранинит								
Б. Лапоть	1950	59.0	2.61	94	1360	0.0153	0.33	0.448
рудн. Чкалова № 1	1950	64.5	0.72	58	960	0.0039	0.22	0.315
рудн. Чкалова № 2	1950	56.5	1.76	—	1910	0.0108	—	0.329
рудн. Черн. Салма	1950	55.5	—	—	1270	—	—	0.419
МФ	1950	64.1	1.37	52.5	810	0.0074	0.20	0.257
Чупа № 1	1950	59.7	1.12	64.0	1020	0.0085	0.24	0.335
Чупа № 2	1950	62.7	0.71	69.0	1200	0.0039	0.26	0.395
Лапсиева губа, неизм. фракция	1950	74.3	0.068	7.2	556	0.0003	0.027	0.183
Лапсиева губа, измен. фракция	1950	6.7	0.101	11.6	1100	0.0052	0.044	0.352
K10y	2000	71.0	3.00	53.4	1790	0.0147	0.20	0.589
M10 ^a -60, < 0.16	250	69.7	4.00	15.2	283	0.185	0.518	0.82
M10 ^a -60, 0.25, фр. 0.16	250	64.1	2.89	10.0	240	0.134	0.34	0.70
K36-60, фр. 0.1	400	79.45	4.25	6.7	307	0.107	0.143	0.77
K36-60, 0.1, фр. 0.2	400	80.45	4.31	20.0	462	0.107	0.429	0.848
K21-63, фр. 0.1	215	80.5	13.1	4.6	215	0.627	0.183	0.695
K21-63, 0.1, фр. 0.2	215	82.45	15.3	9.6	297	0.715	0.385	0.960
Настуран								
«С»	2100	29.4	2.76	—	1220	0.0304	—	0.373
Г-1	230	67.8	0.67	—	370	0.0366	—	1.21
Г-2	230	52.0	0.112	—	240	0.0080	—	0.785
Г-3	230	69.0	0.350	—	280	0.0187	—	0.915
Г-4	230	18.8	0.034	—	230	0.0067	—	0.752
Н-230	230	70.5	0.630	—	330	0.0331	—	1.08
Яхимов	200	53.8	0.119	—	13	0.0089	—	0.043
Найгеборн	200	45.4	0.013	—	12	0.0011	—	0.040
H23	200	36.2	0.041	—	75	0.0045	—	0.25
Н	200	61.8	0.645	—	190	0.0416	—	0.635
В	200	70.5	1.45	—	280	0.0823	—	0.92
Д	150	11.6	0.018	—	143	0.0041	—	0.36
Бреггерит	2100	44.9	0.79	—	840	0.0061	—	0.257
Клевейт	2000	72.8	2.45	29.9	1415	0.0118	0.109	0.465

Титанаты

Браннерит, Украина	1950	37.4	2.33	—	340	0.0215	—	0.112
Браннерит, Ср. Азия	380	40.1	4.39	23.0	420	0.239	0.50	0.646

Танталониобаты и титанотанталониобаты

Колумбит, Украина	1950	0.071	0.115	220	2370	0.085	0.83	0.782
Самарскит КН	293	8.10	2.10	—	430	0.758	—	1.08
Самарскит МФ	293	7.81	0.861	—	257	0.287	—	0.650
Самарскит К303	293	5.68	0.741	—	435	0.350	—	1.10
Самарскит, Абчада	330	5.48	0.750	33.0	380	0.365	0.88	0.878
Ампангабит, Украина	1950	9.9	2.21	—	650	0.079	—	0.214
Фергюсонит, Урал	273	0.552	0.037	—	219	0.194	—	0.578
Гатчетолит, Урал	293	2.39	0.066	28	452	0.078	0.81	1.14
Гадолинит, Сев. Карелия	1950	0.218	0.42	—	3080	0.362	—	1.01
Приорит, Украина	1950	10.6	0.865	12.2	79	0.027	0.046	0.025
Хлопикит, Забайкалье	140	6.67	1.12	—	173	0.92	—	0.936
Бетафит, Забайкалье	140	17.5	1.05	—	163	0.0355	—	0.881
Бетафит, Урал	293	9.39	0.307	—	238	0.093	—	0.601
Менделеевит, Забайкалье	400	15.1	0.053	—	340	0.0088	—	0.705
Пирохлор, Урал	273	2.7	0.0059	—	5.2	0.0066	—	0.014

Таблица 7 (продолжение)

Минерал, место отбора или обозначение образца	Принятый возраст по Rb/U, млн лет	U, %	He, см ³ /г	Kг ₈ , см ³ /г × 10 ⁻⁹	Xе ₈ , см ³ /г × 10 ⁻⁹	Коэффициенты сохранности		
						C _{He}	C _{Kг₈}	C _{Xе₈}
Фосфаты								
Ксенотим, Сев. Карелия	1450	0.818	0.71	—	2370	0.183	—	0.90
Монацит								
Алакурти-1	1950	0.13	0.79	135	3040	0.50	0.53	1.00
Алакурти-2	1950	0.11	1.00	—	3360	0.57	—	1.11
Алакурти-3	1950	0.060	0.70	—	4150	0.48	—	1.36
рудн. Чкалова 17а	1950	0.48	1.69	—	3270	0.297	—	1.08
рудн. Чкалова № 2	1950	0.458	2.09	—	2400	0.498	—	0.80
Глуховцы, Украина	2100	0.31	1.42	185	2940	0.53	—	0.90
Литвин	1950	0.044	1.53	—	2750	0.46	0.651	0.90
Темрюк	1950	0.133	1.41	222	2800	0.62	0.85	0.95
Сабаров	1950	0.092	0.856	—	1730	0.23	—	0.570
№ 224-в	1950	0.61	1.06	10.3	510	0.415	0.039	0.17
4а	1900	0.30	0.034	147	2660	0.0062	0.555	0.88
Мамский р-н	300	0.757	0.156	—	280	0.31	—	0.70
Акчатау (ж218)	330	0.073	0.457	—	390	0.91	—	1.00
Акчатау, ж202	330	0.059	0.637	—	434	1.36	—	1.00
Памир, 70	350	0.92	0.040	—	11.7	0.041	—	0.020
Апатит, 68/М8	1950	0.01	0.008	—	930	0.017	—	0.306
Бритолит, Кейвы	2000	0.264	0.158	—	626	0.132	—	0.185

Силикаты

Циркон, Мариуполь	1750	0.036	0.012	—	88	0.104	—	0.030
Циртолит, Ср. Азия	400	0.248	0.025	8.9	371	0.20	0.19	0.70
Циртолит, Вост. Саян	1000	0.318	0.038	—	365	0.129	—	0.61
Ортит, Рекалатна	1800	0.042	0.056	—	1375	0.049	—	0.45
Ортит, Панфилова Варана	1800	0.418	0.042	3.8	376	0.0186	0.014	0.132
Ортит, Алакурти	1950	0.080	0.082	—	856	0.122	—	0.280
Ортит, Салтычья Могила	1900	0.024	0.013	—	1060	0.024	—	0.350
Шорломит, Канку	1900	0.011	0.027	—	2700	0.49	—	0.920
Шорломит, Африканда	350	0.003	0.0019	—	715	0.55	—	1.48
Ловчоррит № 3475	300	0.031	0.0013	—	810	0.012	—	1.54
Торит К61/8, Казахстан	400	0.632	0.155	—	215	0.11	—	0.41
Торит, Казахстан	400	0.88	0.192	—	43.3	0.087	—	0.08

При расчете $Q_{\text{теор}}$ использованы выражения (48), полученные из основного закона радиоактивного распада

$$\left. \begin{aligned} \text{Xe} &= y_{\text{Xe}} \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} U^{238} [\exp(\lambda_{\alpha} t) - 1], \\ \text{Kг} &= y_{\text{Kг}} \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} U^{238} [\exp(\lambda_{\alpha} t) - 1], \\ \text{He} &= 8U^{238} [\exp(\lambda_{\alpha} t) - 1]. \end{aligned} \right\} (48)$$

Здесь U^{238} , Xe , Kг , He — атомные концентрации элементов; λ_{α} и λ_{β} — константы скоростей α -распада и спонтанного деления U^{238} ; y_{Xe} , $y_{\text{Kг}}$ — абсолютные выходы ксенона и криптона при спонтанном делении U^{238} ; t — возраст минерала, принятый по данным уран-свинцового метода.

Для установления фактической концентрации радиогенного газа навеска минерала плавилась в вакууме в металлическом реакторе. Радиогенные благородные газы отделялись и очищались от прочих выделенных плавлением газовых компонент на вакуумной установке Хлопина—Герлинга. Количества радиогенного гелия определяли объемным методом компрессионным манометром Мак-Леода. Изотопный анализ и количества ксенона и криптона определены на масс-спектрометре МВ-2302. Детально с использованной методикой выделения и анализа благородных

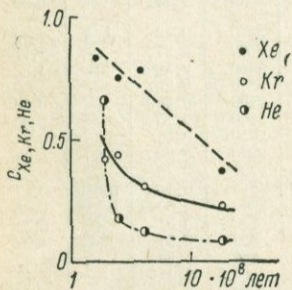


Рис. 34. Зависимость коэффициентов сохранности ксенона, криптона и гелия от возраста уранинитов.

газов можно ознакомиться в работах Герлинга (1961), Шуколюкова, Левского (1964), Шуколюкова, Ашкинадзе (1967), Шуколюкова, Ашкинадзе (1969). Определение микроколичеств ксенона и криптона производилось техникой изотопного разбавления.

Коэффициенты сохранности ксенона и криптона — продуктов спонтанного деления урана-238, а также радиогенного гелия, определены в группе акцессорных урановых (ураниниты, настураны) и урансодержащих (титано-тантало-ниобаты, силикаты, фосфаты) минералов (табл. 7). В подавляющем числе минералов коэффициенты сохранности значительно меньше единицы. Четко прослеживается следующая закономерность:

$$C_{Xe} > C_{Kr} > C_{He}.$$

Таким образом, урановые и урансодержащие минералы в ходе геологической истории теряют не только гелий (Герлинг, 1939), но и ксенон и криптон. Увеличение коэффициента сохранности по мере увеличения радиуса атомов (от гелия к ксенону) может быть свидетельством диффузионного характера потерь газов минералами.

При анализе данных, приведенных в табл. 7, прослеживается тенденция к уменьшению коэффициентов сохранности всех газов по мере увеличения концентрации радиоактивного элемента. Так, общий уровень коэффициентов сохранности газов в урановых минералах ниже, чем в урансодержащих минералах. В пределах одного минерального класса устанавливается закономерное уменьшение коэффициентов сохранности с увеличением возраста минерала (рис. 34).

Впервые эту закономерность в поведении радиогенного гелия отметил О. Кириш в 1928 г. Шуколюков (1959) показал, что подобным же образом зависят от возраста коэффициенты сохранности ксенона. При увеличении возраста минерала и концентрации ра-

диоактивного элемента возрастает доза облучения структуры минералов, а значит и степень ее радиационной нарушенности.

Таким образом, изучение природной сохранности позволяет сделать вывод о том, что потери газообразных продуктов деления характерны для большинства исследованных урановых и уран-содержащих минералов и в значительной степени определяются радиационными эффектами в их структурах.

§ 2. Радиационные эффекты в кристаллических структурах

Под действием ядерного излучения в твердых телах возможно образование следующих основных типов дефектов (Динс, Винйярд, 1960): 1) вакансии, 2) внедренные атомы, 3) замещения, 4) тепловые клинья и клинья смещения, 5) ионизационные эффекты.

Образование дефектов того или иного типа определяется видом ядерного излучения, а также физико-химическими свойствами облучаемого вещества. При столкновении частиц большой энергии с атомами твердого тела последние могут быть выбиты из занимаемых ими узлов решетки. Энергия такого выбитого атома обычно достаточна для того, чтобы при последующих столкновениях по мере своего движения в решетке провести аналогичные смещения узловых атомов. Таким образом, в результате движения высокоэнергетической частицы в твердом теле образуются первичные и вторичные вакансии.

Смещенные атомы, теряя кинетическую энергию в результате соударений, тормозятся в конечном итоге в неравновесных положениях, т. е. в междоузлиях решетки. Такие внедренные атомы создают дополнительную деформацию кристаллической решетки. В общем случае атомы, расположенные вблизи внедренного атома, несколько раздвигаются, а атомы, расположенные вблизи вакансии, перемещаются в сторону вакансии (металлы) или в противоположную сторону (в сильно ионных материалах). Эшелби (Eshelby, 1954) показал, что при наличии вакансий и внедренных атомов параметр решетки (a_0) кристалла должен измениться на величину Δa_0 , согласно выражению (49)

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = 4\pi \frac{1 - \sigma n_i c_i + n_v c_v}{1 + \sigma V} \quad (49)$$

Здесь n_i , n_v — число атомов внедрения и вакансий; c_i , c_v — постоянные, характеризующие «силу» соответствующего дефекта; σ — коэффициент Пуассона (безразмерный коэффициент, характеризующий упругие свойства кристаллической решетки); V — объем тела.

Увеличение параметра решетки, определяемое по смещению линий на рентгенограммах, наблюдалось для ряда облученных веществ. Праймак с сотр. (Primak et al., 1953) наблюдали расшире-

ние решетки алмаза, карбида, кремния, кварца, окиси магния, шпинели и сапфира.

Крауфорд и Уиттелс (Crawford, Wittels, 1956) установили расширение решетки циркона, берилла и других минералов при облучении быстрыми нейтронами. По их данным, облучение циркона дозой $2.5 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см² приводит к расширению вдоль оси *a* на 1% и вдоль оси *c* на 1.4%. Расширение решетки с большой степенью точности линейно связано с дозой облучения.

Существуют теоретические приемы, позволяющие рассчитать число смещенных атомов, приходящихся на одну бомбардируемую частицу. Практические расчеты полного числа смещенных атомов с учетом первичных и вторичных процессов становятся возможными лишь при введении целого ряда упрощающих, идеализирующих допущений. Наиболее часто при таких расчетах используется модель, предложенная Кинчиным и Пизом (1956), хотя, строго говоря, метод применим лишь к одноатомному веществу.

Результаты расчетов, произведенных Ластманом (1964) по методу Кинчина и Пиза для некоторых окислов, приведены в табл. 8.

Таблица 8

Расчитанное число смещенных атомов в различных окислах под действием бомбардирующих частиц (Ластман, 1964)

Окислы	Количество смещенных атомов на один акт α -распада ядра U^{238}			Количество атомов, смещенных под действием осколков деления U^{235}		
	частицей $E = 4$ Мэв	ядром отдачи	общее	атомный номер 40, масса 95, $E = 92$ Мэв	атомный номер 55, масса 137, $E = 63$ Мэв	общее
Al_2O_3	33	1370	1403	57000	111500	168500
ZrO_2	35	1370	1405	42000	72000	114000
SiO_2	32	1370	1402	88000	160000	248000
BeO	24	1370	1394	58500	119000	177500
UO_3	35	1370	1405	18500	42000	60500
$ZrSiO_4$	39	1370	1409	—	—	—
$ThSiO_4$	35	1370	1405	—	—	—

Из табл. 8 следует, что число смещенных атомов в окислах существенно зависит от вида облучения, но мало меняется от окисла к окислу. По-видимому, различная реакция индивидуальных веществ под облучением, установленная во многих экспериментах, объясняется не только смещением атомов из узлов решетки, но и полным комплексом радиационных нарушений, присущих данным материалам.

Кроме того, число смещений, расчитанное теоретически, обычно значительно больше наблюдаемого экспериментально. Кинчин и Пиз (1956) ввели допущение о насыщении радиацион-

ными повреждениями. Они предположили, что насыщение наступает при такой максимальной концентрации смещенных атомов, когда ближайшие узлы решетки, окружающие каждый промежуточный атом, остаются еще занятыми. По подсчетам Кинчина и Пиза, максимальная концентрация промежуточных атомов в кристаллической решетке не может превышать 5%.

Помимо атомов смещения дефектность кристаллической структуры при ее облучении может создаваться при столкновениях, приводящих к замещениям, т. е. внедренный атом остается на вакантном месте выбитого им атома. В результате происходит обмен движущихся атомов с атомами решетки. Такой механизм дефектообразования оказывается существенным в многоатомных веществах с упорядоченной решеткой.

При рассмотрении механизма образования названных выше типов радиационных дефектов допускалось, что воздействию подвергаются отдельные атомы. Более реальным является предположение, что во взаимодействии участвуют целые группы атомов. Такая модель радиационных эффектов приводит к представлению о тепловых клиньях (Зейц, 1949) и клиньях смещения (Brinkman, 1954). При соударении выбитого атома или первичной ядерной частицы с атомом, находящимся в узле решетки, последний приобретает энергию возбуждения. Возбужденный атом, совершая интенсивные колебания около положения равновесия, будет передавать избыточную энергию своим ближайшим соседям. Такой процесс лавинообразно распространяется во все стороны от центра возбуждения, быстро затухая. Это явление аналогично нагреву ограниченной области до высокой температуры и носит название теплового клина. Вероятность упругих столкновений при движении заряженной частицы в матрице резко увеличивается, как только ее энергия становится меньше некоторого предельного значения E_c (E_c — предельная энергия ионизации). В первом приближении величина E_c численно равна массе движущейся частицы, выраженной в кэв (Динс, Виньярд, 1960). Значит, при равных энергиях вероятность упругих столкновений для тяжелой частицы выше, чем для легкой частицы.

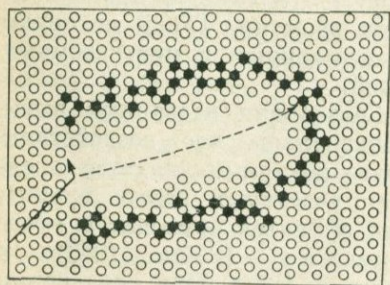
На некотором этапе замедления упругие столкновения происходят так часто, что возникающие тепловые клинья перекрываются и возникает цилиндрическая симметрия тепловых явлений вдоль траектории движения частицы. Энергия, при которой наступает такое положение, тем выше, чем выше атомные номера частиц и атомов решетки.

Динс и Виньярд (1960) выразили для такого случая изменение температуры вокруг траектории частицы уравнением

$$T = T_0 + \frac{Q}{4\pi cd} \cdot \frac{1}{Dt} \cdot \exp\left(-\frac{\rho^2}{4Dt}\right), \quad (50)$$

где T — температура твердого тела на расстоянии ρ от оси траектории спустя t сек. после прохождения частицы; T_0 — начальная температура твердого тела; Q — энергия, освобождающаяся на единице длины траектории; c — теплоемкость; d — плотность; D — коэффициент температуропроводности.

В двуокиси урана осколок деления с энергией 100 Мэв при длине пробега $4 \cdot 10^{-4}$ см может создать такой нагрев, что через 10^{-11} сек. после акта деления на расстоянии 10 \AA от оси траектории создается температура $\sim 18\,000^\circ \text{C}$, а на расстоянии 100 \AA — 470°C (Ластман, 1964).



○ 1 ● 2 — 3 ---- 4

Рис. 35. Клинь смещения по Бринкману (Brinkman, 1954).

1 — обычный атом; 2 — атом, внедренный в междуузлие; 3 — путь первичной частицы; 4 — путь первичного выбитого атома.

Изображенная на рис. 35 конфигурация является неустойчивой. Большая часть внедренных атомов и вакансий отжигается. На месте бывшего клина смещения могут остаться разориентированные участки решетки, петлевые дислокации, а также отдельные точечные дефекты.

Все названные выше типы радиационных дефектов образуются динамическим путем в результате смещения атомов при упругом рассеянии движущихся частиц.

В твердых телах возможен также потенциальный механизм образования структурных нарушений за счет энергии возбуждения и ионизации электронов. Механизм образования нарушений такого типа для ионных кристаллов предложен Варли (Varley, 1954). При многократной ионизации отрицательный ион может приобрести положительный заряд. Силы кулоновского отталкивания со стороны ближайших (положительных) ионов могут привести к выдавливанию перезаряженного иона в междуузлие. Следует отметить, что подобные потенциальные смещения атомов могут происходить при облучении низкоэнергетическими частицами и фотонами (с энергией ниже порога упругих смещений). Эффект

Бринкман (Brinkman, 1954) оценил плотность вторичных смещений и показал, что она становится настолько велика к моменту окончательного замедления частицы, что было бы совершенно неправильно рассматривать каждое вторичное смещение независимо от других. Высокая плотность вторичных смещений приводит к плавлению вещества и возникновению турбулентных потоков в стороны от оси движения первичного атома или частицы (рис. 35).

потенциального смещения атомов обнаружен также на кристаллах со смешанными и валентными связями, а в отдельных случаях и на металлических кристаллах (Стародубцев, Кив, 1967).

Как уже отмечалось выше, механизм потерь за счет ионизации и возбуждения атомов матрицы должен быть преобладающим при высоких энергиях движущихся заряженных частиц (выше порога энергий ионизации). По мере потери энергии вероятность упругих столкновений возрастает и последние этапы движения частицы вплоть до полного ее замедления связаны с передачей энергии при упругих столкновениях непосредственно ядрам атомов матрицы. Такая общая схема взаимодействия ядерного излучения с веществом является общепринятой, однако мнения различных исследователей об относительном вкладе упругих и неупругих столкновений в радиационную деструкцию матрицы расходятся.

Так, в работах (Fleischer et al., 1965; Noggle, Steigler, 1960) обсуждается ионизационный механизм возникновения следов треков осколков делящихся ядер, наблюдаемых с помощью электронного микроскопа. Согласно таким представлениям, ионизационные потери достигают 99% от общей энергии осколка деления (Goland, Paskin, 1964). В результате непрерывной интенсивной ионизации атомов вещества вдоль пути движущегося осколка возникает положительно заряженная цилиндрическая область. В веществах неметаллических, при отсутствии свободных электронов, взаимное отталкивание положительных ионов приводит к их смещению в междоузлия решетки. Возникает узкая цилиндрическая полость, окруженная несовершенной решеткой с высокой плотностью внедренных атомов. Эти области создают дифракцию, наблюдаемую с помощью электронного микроскопа.

Сторонники иной концепции механизма образования в веществе треков осколков деления полагают, что эффекты упругих столкновений на пути движущейся частицы гораздо существеннее. Бринкман (цитируется по Chute, 1967) рассчитал, что приблизительно две трети общей энергии тяжелого осколка и одна четверть — легкого расходуется путем упругих столкновений с атомами вещества. По его расчетам, при движении осколка деления в металлическом уране упругие столкновения происходят через каждые 25—40 Å пути, а через несколько тысяч ангстрем возможны высокоэнергетические столкновения, приводящие к клиньям смещения. Скорость ионизационных потерь, по мнению Бринкмана, гораздо меньше, чем считают Голанд и Паскин (Goland, Paskin, 1964).

Вероятность возникновения и форма проявления треков зависят от массы и энергии осколков (Fleischer et al., 1967), вещественного состава бомбардируемой среды (Chute, 1967), а также структурных особенностей облучаемого материала (Wharham, Makin, 1962). Последние с помощью электронного микроскопа показали, что природа треков осколков деления различна в монокристал-

лической и поликристаллической двуокиси урана. В монокристаллической двуокиси урана треки представляют собой слабоконтрастные темные линии с участками очень интенсивного контраста, определенными авторами как скопления петлевых дислокаций или точечных дефектов.

В поликристаллической двуокиси урана треки проявляются в форме светлых контрастных линий шириной до 100 Å. По мере увеличения размеров зерен контраст треков ослабевает и уменьшается их число. При диаметре зерен > 150 Å облик треков подобен наблюдаемым в монокристаллической двуокиси урана. Вафэм и Макин полагают, что в мелкозернистых агрегатах границы зерен отражают энергию, рассеивающуюся вокруг траектории движущегося осколка в форме низкоэнергетических электронов и экситонов или фононов. Энергии, экранированной таким образом в области трека (размеры этой области зависят от размеров зерен), как показывает расчет, достаточно для плавления двуокиси урана при размере зерен ~ 100 Å.

§ 3. Факторы, определяющие нестабильность структуры минералов при облучении

В настоящее время еще нет однозначных способов количественной оценки стабильности структуры искусственных и природных материалов, однако найдены качественные критерии для предсказания степени и характера ожидаемых радиационных повреждений кристаллической структуры.

В природных минералах наиболее широко исследованы явления, связанные с метамиктизацией их первоначальной структуры. Впервые предположение о связи метамиктивных превращений с радиоактивными эманациями высказал Хамберг в 1914 г. (цитир. по: Rabst, 1952). Позднее, в 1924 г. Гольдшмит сформулировал три основных условия, необходимых для проявления метамиктности:

1) исходная кристаллическая структура должна иметь слабо выраженные ионные связи и, возможно, подвергаться гидролизу;

2) в структуре должны присутствовать ионы одного или нескольких элементов, способных к проявлению различных валентных состояний;

3) кристалл должен подвергаться радиоактивному облучению извне или за счет внутреннего источника.

Признаками метамиктного состояния являются отсутствие двойного лучепреломления и рентгеноаморфность. Обычно кристаллическая структура таких минералов восстанавливается при нагревании. Рекристаллизация сопровождается выделением тепла и увеличением плотности.

Среди природных образований явление метамиктности наиболее характерно для урансодержащих силикатов и сложных окис-

лов — титанотанталониобатов. Степень проявления метамиктности в минералах названных классов может быть различна. Степень нарушения первоначальной кристаллической структуры минералов зависит от химической природы атомов, слагающих решетку, а также от стереохимии кристалла.

Примером различной восприимчивости к радиационным повреждениям могут служить ортосиликатные минералы: циркон ($ZrSiO_4$), торит ($ThSiO_4$), фенакит (Be_2SiO_4) (Ластман, 1964). Циркон становится метамиктным при дозе облучения $3 \cdot 10^{-4}$ α -частиц на атом, для торита требуется доза почти в 500 раз большая, в фенаките вообще не удалось обнаружить структурные изменения при облучении α -частицами. Таким образом, особая природа катионов в силикатах в значительной степени определяет их склонность к радиационным повреждениям.

Интересным примером роли стереохимии в радиационной устойчивости минералов является поведение под облучением двух изоморфных модификаций ортосиликата тория ($ThSiO_4$): тетрагонального торита и моноклинного хаттонита. Торит становится метамиктным при дозе 0.13 α -частиц на атом, хаттонит устойчив против метамиктизации.

Существенным фактором, определяющим свойства кристаллической структуры под облучением, является, очевидно, и тип аниона. Так, если для силикатов в большинстве случаев свойствен переход в метамиктное состояние под действием облучения, то минералы класса фосфатов, ванадатов и арсенатов сохраняют свою кристаллическую структуру при облучении очень высокими дозами и не встречаются в природе в метамиктном состоянии.

Отсутствие двойного лучепреломления и рентгеноаморфность минералов в метамиктном состоянии позволяют проводить аналогию со стекловидным состоянием вещества. Появление стеклоподобной разупорядоченности структуры под облучением можно представить как результат действия тепловых клиньев и клиньев смещения. При быстром охлаждении перегретых участков решетки происходит закаливание разупорядоченного состояния.

Подобная аналогия позволяет характеризовать степень метамиктности минералов, используя теоретические представления о стеклообразном состоянии вещества. Образование стекла характерно для веществ с ковалентными связями, характеризующимися низким координационным числом. Такие направленные химические связи создают трехмерные сетки, повышающие вязкость жидкости и препятствующие ее кристаллизации. Напротив, вещества с ионными металлическими и ван-дер-ваальсовскими связями не способны к образованию стеклообразного состояния. Джонс (Jones, 1956) предложил считать параметр Z/a^2 (где Z — заряд катиона, a — расстояние между центрами катиона и иона кислорода) за характеристику степени ковалентности связи окислов. Максимальные значения этого параметра соответствуют

стеклообразующим окислам. Для них характерно также появление метамиктного состояния. По мере уменьшения параметра Z/a^2 уменьшается вероятность появления стеклообразного и метамиктного состояний. Природные минералы качественно следуют указанной закономерности.

§ 4. Экспериментальные данные по изучению миграции газообразных продуктов деления в минералах

Поведение газообразных продуктов деления урана в природных минералах является мало изученной проблемой. Первыми и пока единственными исследованиями в этой области являются эксперименты по изучению кинетики выделения радиогенных ксенона и криптона из урановых и урансодержащих минералов, выполненные в Институте геологии и геохронологии докембрия АН СССР (Шуколюков, Ашкинадзе, 1967; Ашкинадзе, 1969). В настоящем параграфе излагаются результаты этих экспериментов.

Урановые минералы

Исследованы два акцессорных уранинита из Северной Карелии и один настуран из азиатской части Советского Союза. Уранинит и настуран являются безводными окислами урана. Оба минерала по химическому составу близки и порой тождественны. Главные составные части — закись урана (UO_2) и окись урана (UO_3), причем величина отношения UO_2 к UO_3 — функция времени. Общая формула — UO_x , где x меняется в пределах от 2.16 до 2.96. Минералы обладают кубической кристаллической решеткой флюоритового типа. Отличие уранинита от настурана носит генетический и морфологический характер.

Выделение радиогенных газов осуществлялось путем термического отжига минералов в двух вариантах: методом изохронного ступенчатого отжига и методом непрерывного линейного повышения температуры («темперинг»).

Результаты экспериментов по выделению ксенона и криптона методом ступенчатого отжига представлены в форме зависимости кумулятивного выхода газа F от температуры (рис. 36). Значения F получены последовательным суммированием выделенных в температурных фракциях количеств газа. Характер зависимости F от температуры свидетельствует о нескольких стадиях в процессе выделения газа.

На рис. 37 кривые выделения радиогенных ксенона и криптона при отжиге совмещены с результатами отжига гелия-4 и аргона-38. Возможность образования избыточных количеств аргона-38 в урансодержащих минералах при самопроизвольном делении тяжелых ядер обсуждается в работе Герлинга и Шуколюкова (1959). Наиболее характерным признаком для всех газов в исследованных

минералах является наличие трех основных максимумов на кривых выделения (рис. 37). Для уранинита «Большой Лапоть» по всем газам первый, второй и третий максимумы устанавливаются соответственно в температурных диапазонах 200—300, 700—800, 1100—1200° С, для уранинита «МФ» — 200—300, 900—1000,

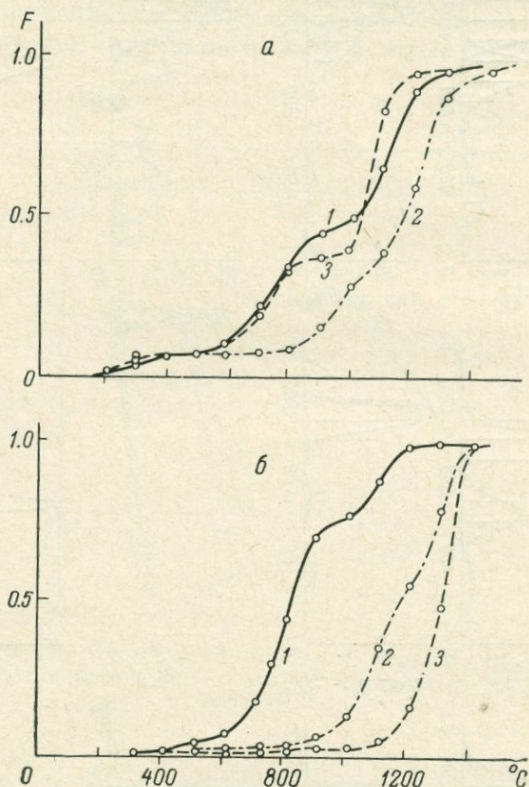


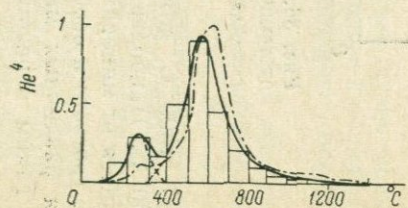
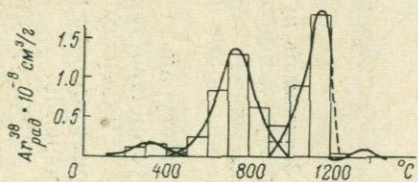
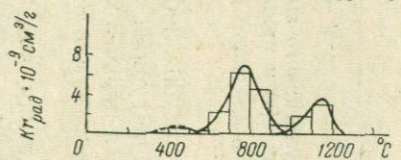
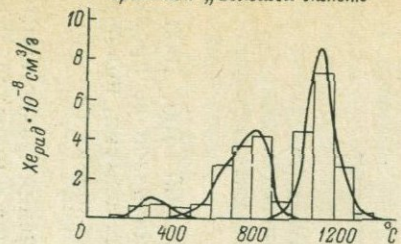
Рис. 36. Зависимость кумулятивного выхода (F) от температуры для ксенона (а) и криптона (б).

1 — уранинит «Б.Л.»; 2 — уранинит «МФ»; 3 — настуран «Г-1».

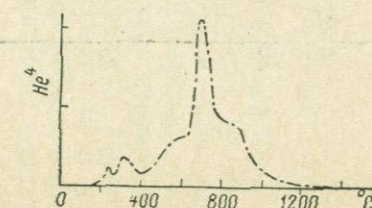
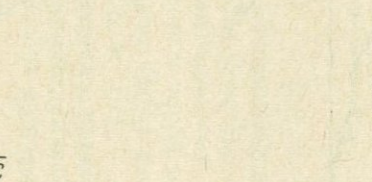
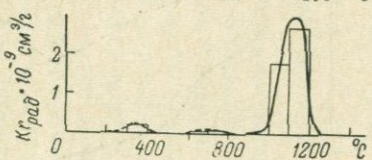
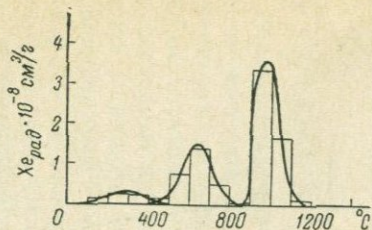
1200—1300° С, для настурана Г-1 — 200—300, 600—700, 1000—1100° С. Наиболее устойчиво температурный диапазон воспроизводится от минерала к минералу для первого максимума, положение третьего и особенно второго максимумов несколько варьирует для различных минералов.

Таким образом, характер кинетики выделения радиогенных газов одинаков для трех исследованных образцов минералов, что, по-видимому, отражает близость их кристаллических структур и химических составов. Характерным оказывается также факт

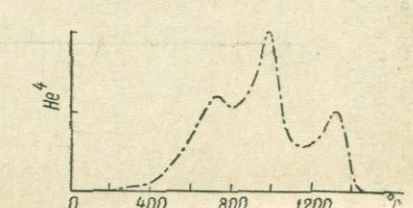
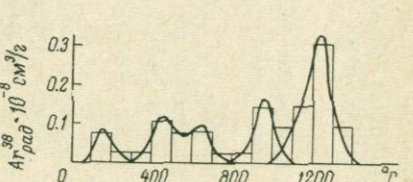
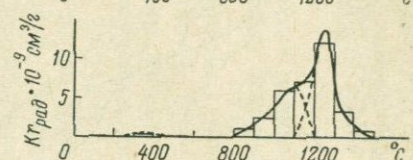
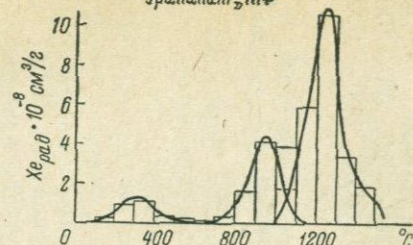
Уранинит „Большой Лалоть”



Настуран Г-1



Уранинит „МФ”



аналогии кинетики выделения газов с существенно различными радиусами атомов (от 1.2 Å для гелия до 2.2 Å для ксенона). Температуры максимумов скорости выделения ксенона, криптона, аргона и гелия для каждого минерала совпадают в пределах той погрешности, которая определяется интервалом в 100° С, принятым в эксперименте для метода ступенчатого отжига. Факт подобной аналогии мог бы быть следствием фазовых изменений кристал-

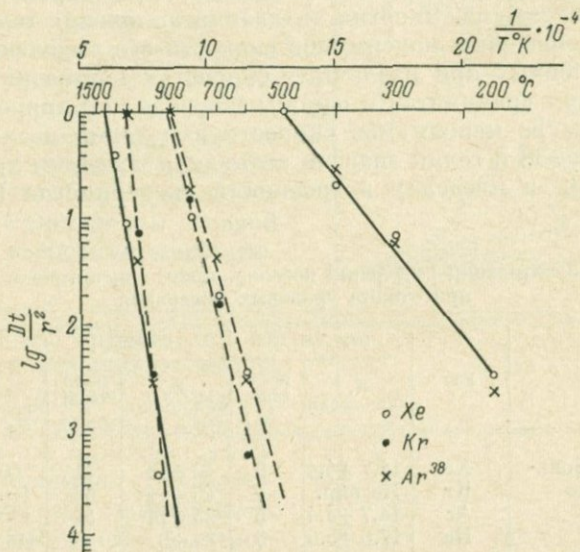


Рис. 38. Определение энергии активации (E) выделения аргона-38, ксенона и криптона из уранинита «БЛ».

лической структуры исследованных минералов в процессе их отжига. В работе Амбарцумяна с сотр. (1961) приведены результаты изучения поведения структуры уранинита и настурана рентгеноструктурным методом при отжиге минералов в вакууме. Уранинит при нагревании от 100 до 1100° С не претерпевает фазовых изменений. В структуре настурана, первоначально соответствующей UO_2 , при температуре выше 700° С появляются слабые линии U_3O_8 .

Для определения значения энергии активации процесса выделения радиогазов использовано решение второго уравнения Фика для случая диффузии из шара радиуса r . Энергия акти-

Рис. 37. Дифференциальные кривые выделения ксенона, криптона, аргона-38 и гелия-4 при отжиге урановых минералов.

1 — ступенчатый отжиг; 2 — отжиг методом «темперинг».

вазии определялась по углу наклона линии, выражающей зависимость $\frac{Dt}{r^2} = f\left(\frac{1}{T^\circ K}\right)$ (график Аррениуса). Рис. 38 иллюстрирует определения энергии активации выделения аргона-38, ксенона и криптона из уранинита «Большой Лапоть». Тот факт, что экспериментальные точки на графике аппроксимируются прямой линией, свидетельствует о процессах, определяемых единичным значением энергии активации или узким спектром энергий в пределах каждого максимума. Энергия активации выделения гелия определялась по смещению максимумов скорости его выделения на кривых, полученных при различных скоростях повышения температуры. В двух уранинитах и одном настуране для коррелирующих по температуре максимумов скорости выделения ксенона, криптона, аргона-38 и гелия энергии активации остаются практически постоянными в пределах погрешности эксперимента (табл. 9).

Таблица 9

Энергии активации выделения ксенона, криптона, аргона и гелия при отжиге урановых минералов

Минерал	Газ	200—400° С		600—900° С		1000° С	
		Е, ккал./моль	доля газа, %	Е, ккал./моль	доля газа, %	Е, ккал./моль	доля газа, %
Уранинит «Большой Лапоть»	Xe	14.7 ± 4.4	6	42 ± 13	41	66 ± 20	53
	Kr	He опр.	—	46 ± 14	64	110 ± 30	29
	Ar	14.7 ± 4.4	5	25 ± 14	54	110 ± 30	41
	He	17.0 ± 5.0	5	29 ± 8	88	He опр.	7
Уранинит МФ	Xe	13.5 ± 4	8	55 ± 16	25	75 ± 22	67
	Kr	He опр.	2	64 ± 19	24	82 ± 25	74
	Ar	» »	8	86 ± 26	42	110 ± 30	50
	He	» »	1	59 ± 19	86	500	13
Настуран Г-1	Xe	12.5 ± 3.7	7	2.9 ± 8	32	43 ± 13	63
	Kr	He опр.	—	He опр.	—	64 ± 19	100
	He	8.5 ± 2.5	10	3.7 ± 11	83	—	7

Урансодержащие минералы

Характер выделения радиогенных ксенона, криптона и гелия исследован для минералов, относящихся к двум классам соединений:

- I — фосфатам (ксенотим, монацит, бритолит);
 II — сложным окислам — титанотанталониобатам (самарскит, хлопинит, ампагабейт, бетафит).

Результаты ступенчатого отжига (выделение ксенона и криптона) иллюстрируют сложный, многостадийный характер выделения газа (рис. 39).

По признаку сохранности ксенона в структуре при прогреве $\sim 1300^\circ\text{C}$ (максимальная температура в экспериментах ступенчатого отжига) исследованные урансодержащие минералы можно разделить на две группы: 1) минералы, сохранившие 50% и более всего ксенона, — ксенотим, монацит, бритоцит; 2) минералы, сохранившие $< 5\%$ ксенона, — самарскит, хлопнит, бетафит, ампангабит.

В поведении радиогенного криптона при отжиге урансодержащих минералов проследить выявленный признак не удается, поскольку отсутствуют данные по выделению криптона в минералах первой группы — ксенотиме, монаците, бритоците.

Разделение исследованных минералов на группы по их способности удерживать ксенон в процессе отжига полностью соответствует делению этих же минералов по кристаллохимическому принципу, изложенному выше, и, по-видимому, отражает особенности их строения.

Фосфаты (ксенотим — YPO_4 , монацит — CePO_4 , бритоцит — $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_5 [\text{F} / (\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3]$).

Как видно из табл. 10, исследованные фосфаты практически одновозрастны, близки по содержанию урана, но коэффициенты сохранности гелия и ксенона существенно различны.

Результаты экспериментов по выделению радиогенных газов, а также данные дифференциально-термического анализа (ДТА) фосфатов приведены на рис. 40.

При отжиге ксенотима наблюдался заметный выход ксенона при температуре 1000°C и выше. В интервале более низких температур выход ксенона составил $\sim 2\%$ от общего его количества в минерале. При температуре 1325°C остается невыделенным из структуры ксенотима $\sim 85\%$ радиогенного ксенона. Для отжига оставшегося в минерале газа потребовалась бы энергия

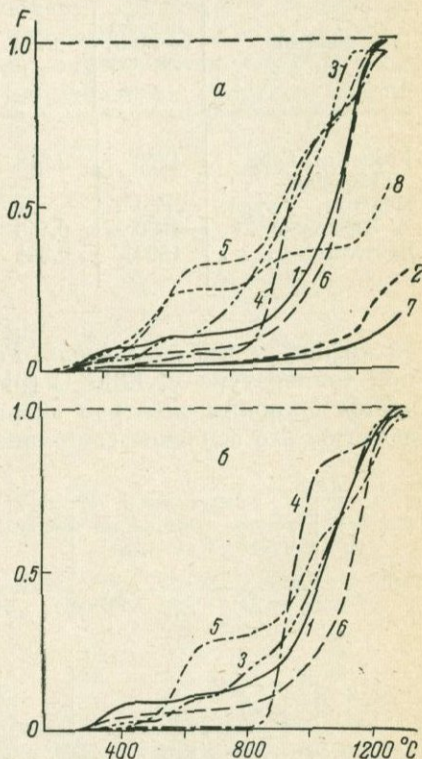


Рис. 39. Кумулятивный выход (F) ксенона (а) и криптона (б) при отжиге урансодержащих минералов.

1 — бетафит; 2 — монацит; 3 — браннерит; 4 — хлопнит; 5 — самарскит; 6 — ампангабит; 7 — ксенотим; 8 — бритоцит.

Природная сохранность радиогенных гелия и ксенона
в урансодержащих фосфатах

Минерал	Возраст по Pb,U, млн. лет	U, %	Концентрация		Коэффициенты сохранности	
			He, см ³ /г	Xe · 10 ⁻⁹ , см ³ /г	C _{He}	C _{Xe}
Ксенотим, Сев. Карелия	1950	0.818	0.71	2730	0.183	0.90
Монацит, рудн. Чкалова-2	1950	0.458	2.09	2400	0.498	0.90
Бритолит	1800	0.264	0.158	626	0.132	0.185

активации > 120 ккал./моль. Гелий практически весь выделяется при температуре < 1200° С (рис. 40), выделение его характеризуется широким спектром энергий, однако довольно четко определяется его основное состояние по максимуму выхода в области

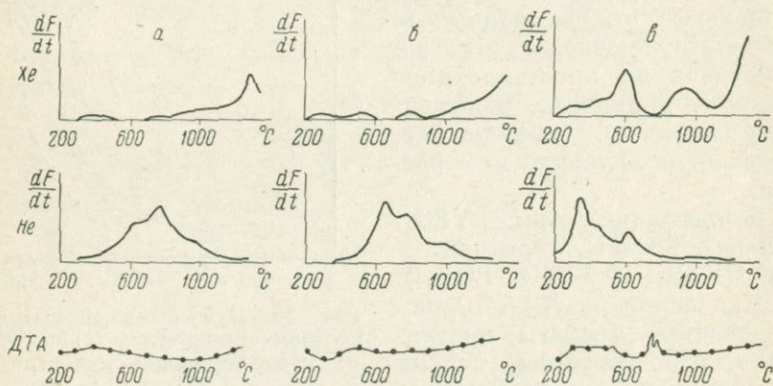


Рис. 40. Кинетика выделения радиогенных ксенона и гелия, а также результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) минералов класса фосфатов.

a — монацит; *б* — ксенотим; *в* — бритолит.

температуры 600° С. Этому состоянию соответствует энергия активации 26.2 ккал./моль. На кривой ДТА не отмечается характерных тепловых эффектов. По-видимому, ксенотим не претерпевает существенных изменений в процессе отжига. Незначительный эндотермический провал в области температуры 200° С, возможно, вызван потерей при прогреве сорбированной воды.

Поведение монацита при отжиге во многом аналогично ксенотиму (рис. 40). При температуре нагрева образца минерала 1000°C выделяется лишь 5% радиогенного ксенона и $\sim 25\%$ при температуре 1325°C . Подобно ксенотиму выделение большей части радиогенного газа ($\sim 75\%$) требует энергии активации >120 ккал./моль. Выход гелия наблюдается в широком диапазоне температур, что определяется спектром значений энергии активации выделения. Характерный максимум скорости выделения, соответствующий основному состоянию гелия в монаците, находится в области температуры 800°C . Энергия активации выделения гелия из этого состояния 30.3 ккал./моль. На кривой ДТА нет четких тепловых эффектов.

В отличие от предыдущих минералов кинетика выделения из бритолита при его отжиге свидетельствует о большей подвижности газа в структуре минерала. В температурном диапазоне до 1300°C выделяется $\sim 50\%$ радиогенного ксенона, причем половина этого количества газа отжигается уже в диапазоне $300-600^{\circ}\text{C}$. Энергии активации выделения радиогенного ксенона, определенные для максимумов выхода газа, составили 14, 26, 66

и >120 ккал./моль (невыделенная нагреванием доля радиогенного ксенона) (рис. 41). Характер выделения гелия свидетельствует о спектре энергий. Практически весь гелий выделяется в температурном диапазоне $200-600^{\circ}\text{C}$, т. е. в том же интервале, что и низкотемпературная доля ксенона. На кривой ДТА отмечается растянутое экзотермическое поднятие в области $200-500^{\circ}\text{C}$ и экзотермические пики при температурах 530, 720 и 760°C . Сдвоенный пик при температурах 720 и 760°C находится в характерной области перехода в кристаллическое состояние большинства метамиктных минералов (Амбарцумян с сотр., 1961). Такой переход сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом в узком температурном интервале и прекращением газовыделения (как мы увидим ниже). Указанный сдвоенный экзоэффект в бритолите соответствует прекращению выделения ксенона и гелия, но проявлен довольно слабо. Можно предположить, что метамиктизация в незначительной степени затронула первоначальную структуру бритолита. Явление метамиктности не характерно

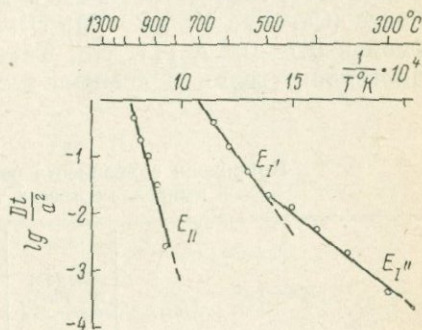


Рис. 41. Определение энергии активации выделения радиогенного ксенона из бритолита.

$$E_{I'} = 14\ 000 \text{ кал./г.-атом; } E_{I''} = 26\ 000 \text{ кал./г.-атом; } E_{II} = 66\ 000 \text{ кал./г.-атом.}$$

для фосфатов, однако появление в бритолите дополнительного аниона (SiO_4) слабой кислоты может способствовать частичному переходу в метамиктное состояние.

Сложные окислы. Группа титанотанталониобатов, широко распространенная в природе, является одной из наиболее сложных в минералогии. Установлена их изоструктурность с окислами, и поэтому состав минералов этой группы изображают в виде $A_m B_p X_n$. В группах А и В объединены катионы, близкие по размеру. В группе А катионы с ионными радиусами 0.9—1.1 Å и более (Ca, Na, Y, TR, Th, U), в группе В ионные радиусы катионов 0.7—0.8 Å (Ti, Nb, Ta, W). Природная сохранность радиогенного гелия и ксенона иллюстрируется табл. 11.

Таблица 11

Природная сохранность радиогенных гелия и ксенона в минералах класса титанотанталониобатов

Минерал	Возраст по Rb/U, млн лет	U, %	Концентрация		Коэффициенты сохранности	
			He, см ³ /г	Xe, 10 ³ см ³ /г	C _{He}	C _{Xe}
Хлопнит, Забайкалье . .	140	6.67	1.12	173	0.92	0.936
Бетафит, Забайкалье . .	140	17.5	1.05	163	0.355	0.881
Самарскит, Абчада . . .	330	5.48	0.75	380	0.365	0.878
Ампангабит, Украина . .	1950	9.9	2.21	650	0.079	0.214

Четыре исследованных титанотанталониобата разновозрастны, содержат количества урана одного порядка. Коэффициенты сохранности радиогенных ксенона и гелия существенно различны. Кинетика газовыделения при отжиге, а также данные ДТА хлопинита, бетафита, самарскита и ампангабита приведены на рис. 42.

Значительное выделение радиогенных ксенона и криптона при отжиге хлопинита начинается в области температур 800—850° С. Максимум выхода газов наблюдается при температурах 900—1000° С. В этой температурной области выделяется ~80% всего газа. Поведение ксенона и криптона при отжиге хлопинита в общих чертах аналогично. Энергии активации выделения газов в температурной области 900—1000° С составляют 31 ккал./моль для ксенона и 65 ккал./моль для криптона. Выделение газов в температурном интервале 1000—1300° С происходит при энергиях активации ~153 ккал./моль (рис. 43). Характер выделения гелия при отжиге хлопинита методом «темперинг» подобен отжигу ксенона и криптона (рис. 42).

Около 25% гелия выделяется при температуре менее 700° С, однако остальное количество гелия (~75%) имеет максимум ско-

рости выделения при 1100° С и характеризуется высоким значением энергии активации (~150 ккал./моль). На кривой ДТА проявляются два характерных тепловых эффекта: эндотермический эффект при температуре до 200° С и интенсивный экзоэф-

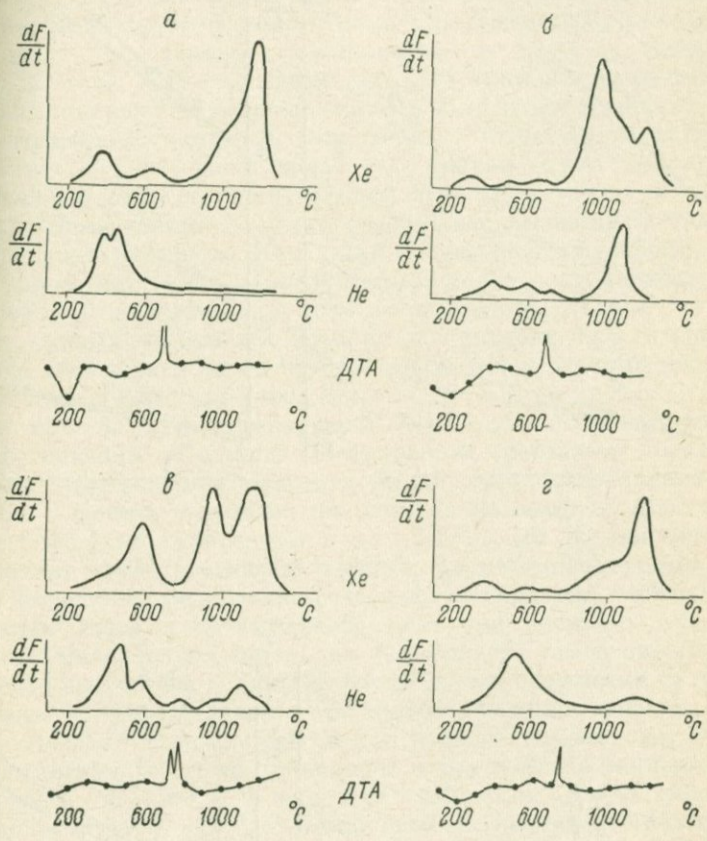
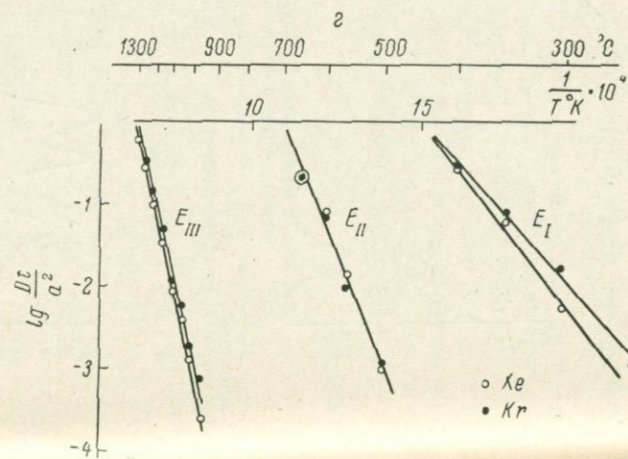
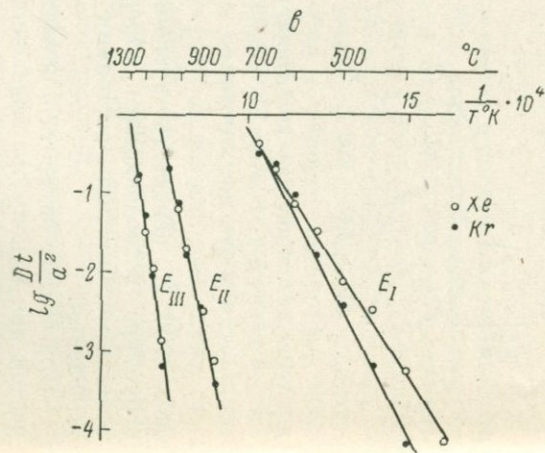
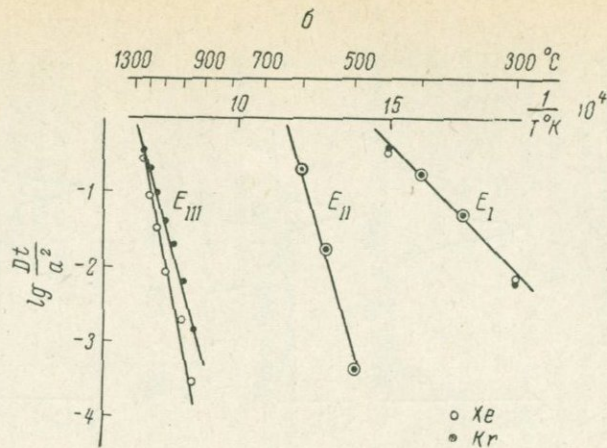
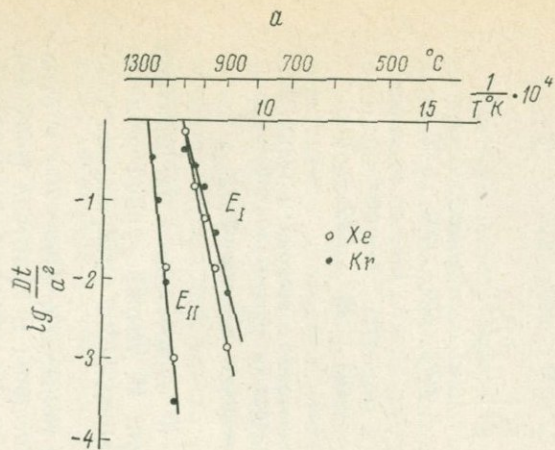


Рис. 42. Кинетика выделения радиогенных ксенона и гелия, а также данные ДТА минералов класса титанотанталоциобатов.
 а — бетафит; б — хлониит; в — самарскит; г — ампангабит.

фект (700° С), свидетельствующий о существенно метамиктной структуре исследованного образца. В температурной области отжига метамиктного состояния наблюдается прекращение газоделиения.

При отжиге бетафита в области температур менее 700° С отмечается два максимума выделения ксенона и криптона (рис. 42). С этими состояниями связано около 10% обоих газов. Основные количества газов (~90%) выделяются в температурном диапазоне



800—1300° С. Максимумы газовыделения у криптона при 1070° С, у ксенона — при 1200° С. Энергии активации выделения из первых двух состояний для ксенона и криптона оказываются близкими и составляют 18 и 59 ккал./моль. Выделение основных количеств ксенона и криптона происходит при энергии активации 92 и 74 ккал./моль соответственно (рис. 43). Практически весь гелий выделяется, по данным «темперинга», в области температур до 700° С, т. е., как мы увидим далее, до отжига метамиктного состояния минерала. Диапазон энергии выделения основных количеств гелия по смещению характерных точек на гелиеграммах составляет 33—57 ккал./моль. На кривой ДТА присутствует интенсивный пик, соответствующий экзоэффекту при отжиге метамиктного состояния и четкий эндоэффект, вызванный процессом дегидратации минерала. Как и для предыдущего минерала, в температурном интервале отжига метамиктного состояния происходит перерыв в выделении всех исследованных газов.

На кривых выделения ксенона и криптона при нагревании образца самарскита четко обозначаются три состояния по максимумам выделения газа (рис. 42).

На кривой ДТА присутствует экзотермический эффект, свидетельствующий об отжиге метамиктного состояния. Экзоэффект выражен раздвоенным пиком в температурном интервале 730—760° С. Подобное явление при отжиге метамиктного состояния наблюдал также Амбарцумян с сотр. (1961), однако причина этого раздвоения эффекта остается неясной. Низкотемпературные максимумы выделения радиогенных ксенона и криптона соответствуют миграции газов в метамиктной среде при энергиях активации 30 ккал./моль. Выход газов при температуре выше отжига метамиктного состояния характеризуется двумя энергиями активации процесса — 84 и 131 ккал./моль, причем значения энергии активации оказываются одинаковыми для ксенона и криптона. Выделение радиогенного гелия происходит в два этапа: в температурном интервале 450—550° С с энергией активации 29—41 ккал./моль и в области 1000—1100° С с энергией активации 155 ккал./моль. До отжига метамиктного состояния оказывается выделенным из минерала 70% всего гелия.

Рис. 43. Определение энергии активации выделения радиогенных ксенона и криптона при отжиге титанотанталолиобатов.

a — хлопинит: ксенон — $E_I = 81\ 000$ ккал./г-атом, $E_{II} = 153\ 000$ ккал./г-атом; криптон — $E_I = 65\ 000$ ккал./г-атом, $E_{II} = 153\ 000$ ккал./г-атом; *б* — бетафит: ксенон — $E_I = 18\ 000$ ккал./г-атом, $E_I = 59\ 000$ ккал./г-атом, $E_{III} = 92\ 000$ ккал./г-атом; криптон — $E_I = 18\ 000$ ккал./г-атом, $E_{II} = 59\ 000$ ккал./г-атом, $E_{III} = 74\ 000$ ккал./г-атом; *в* — самарскит: ксенон — $E_I = 30\ 000$ ккал./г-атом, $E_{II} = 84\ 000$ ккал./г-атом, $E_{III} = 131\ 000$ ккал./г-атом; криптон — $E_I = 34\ 000$ ккал./г-атом, $E_{II} = 84\ 000$ ккал./г-атом, $E_{III} = 131\ 000$ ккал./г-атом; *г* — амшангабит: ксенон — $E_I = 24\ 000$ ккал./г-атом, $E_{II} = 46\ 000$ ккал./г-атом, $E_{III} = 82\ 000$ ккал./г-атом; криптон — $E_I = 21\ 000$ ккал./г-атом, $E_{II} = 46\ 000$ ккал./г-атом, $E_{III} = 82\ 000$ ккал./г-атом.

Кинетика выделения газов при отжиге ампангабейта представлена на рис. 42. Основное количество ксенона и криптона выделяется при температурах более 800°C . Незначительный выход газа при меньших температурах (5—7%) имеет два максимума скорости выделения, которым соответствуют энергии активации 23 и 46 ккал./моль для обоих газов. Поведение ксенона и криптона при более высоких температурах также одинаково. Максимум выделения обоих газов наблюдается при 1200°C . Этому состоянию соответствует энергия активации 82 ккал./моль. Гелий при отжиге ампангабейта выделяется в два этапа. На первом этапе выделяется основное его количество (90%) до отжига метамиктного состояния при энергии активации 44 ккал./моль. Второй максимум выделения гелия проявлен гораздо слабее при температуре 1150°C . На этом этапе выделяется весь оставшийся в образце гелий. Экзотермический эффект на кривой ДТА свидетельствует об отжиге метамиктного состояния при температуре 730°C . В этой температурной области практически прекращается выделение гелия, ксенона и криптона.

Таким образом, четыре исследованных титанотанталониобата оказались существенно метамиктными. Поэтому ряд особенностей в кинетике выделения радиогенных газов при их отжиге определяется восстановлением первоначальной структуры минерала в ходе эксперимента.

§ 5. Особенности миграции газов в радиационно-нарушенных структурах

В кинетике выделения радиогенных газов при термическом отжиге минералов наблюдаются характерные особенности, не укладывающиеся в рамки классического механизма объемной диффузии. Причиной таких отклонений является, как это будет показано ниже, сложный комплекс радиационных нарушений структуры урановых и урансодержащих минералов.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что при отжиге урановых минералов характер кинетики выделения ксенона, криптона, аргона-38 и гелия оказался одинаков (рис. 37). Каждый из названных газов имеет три основных максимума выделения. В пределах каждого минерала максимумы выделения всех газов проявляются при одних и тех же температурах. Более того, энергии активации выделения ксенона, криптона, аргона-38 и гелия для коррелирующих по температуре максимумов оказываются практически одинаковыми.

Этот факт не совместим с представлениями о движении единичного атома в кристаллической решетке. Радиусы атомов исследованных газов существенно различны: ксенон — 2.18 \AA , криптон — 1.98 \AA , аргон — 1.92 \AA , гелий — 1.22 \AA .

Атомная теория диффузии дает следующее выражение для коэффициента диффузии D в случае междоузельного механизма движения внедренного атома:

$$D = \left(\gamma a_0^2 \nu \exp \frac{\Delta S}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (51)$$

γ — константа, зависящая от геометрии решетки, a_0 — параметр решетки, ΔS — энтропия диффузии, ν — эффективная частота колебаний внутреннего атома около положения равновесия, ΔH — энтальпия активации диффузии, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Индивидуальные характеристики внедренного диффундирующего атома непосредственно определяют два параметра, входящие в выражение (51): эффективную частоту колебаний атома (ν) и энтальпию активации (ΔH). С увеличением массы и размера диффундирующего атома уменьшается частота колебаний и возрастает энтальпия активации, что в итоге приводит к уменьшению коэффициента D . Отсюда коэффициенты диффузии исследованных газов — ксенона, криптона, аргона и гелия должны подчиняться соотношению:

$$D_{Xe} < D_{Kr} < D_{Ar} < D_{He}.$$

К подобному же выводу об относительной скорости диффузии газов можно прийти, рассматривая модель диффузии в виде однократного скачка (кинетика первого порядка). Экспериментальные данные многих авторов хорошо согласуются с этими классическими представлениями. В качестве примера сошлемся лишь на некоторые работы по изучению диффузии благородных газов в различных материалах.

Шмелинг и Шроершварц (Schmeling, Schroerschwartz, 1966) показали, что коэффициенты диффузии аргона в монокристалле $KCl-RbCl$ на порядок выше коэффициентов диффузии криптона в этом же материале.

Гляйд и Майн (Glyde, Mayne, 1965) вводили гелий и аргон в магний техникой ионной бомбардировки. При последующем изотермическом отжиге найдены энергии активации диффузии гелия и аргона (39.0 ± 1.5) и (52.0 ± 1.5) ккал./моль соответственно. Различия в массе и радиусе диффундирующих атомов принципиально должны приводить к различию в коэффициентах диффузии отдельных изотопов одного газа. Однако следует иметь в виду, что лишь для легких элементов можно практически уловить этот эффект. Гляйд и Майн оценили различия в коэффициентах диффузии изотопов гелия и аргона

$$D_{He^3}/D_{He^4} \leq 1.095 \pm 0.020,$$

$$D_{Ar^{36}}/D_{Ar^{40}} \leq 1.01 \pm 0.005.$$

В работе Линднера и Матцке (Lindner, Matzke, 1959) показано, что относительные скорости диффузии криптона, ксенона и радона в U_3O_8 уменьшаются в названном порядке, в то время как энергии активации увеличиваются в том же порядке. Указанные авторы связывают такую зависимость с различием в величинах радиусов атомов исследованных газов.

В § 1 настоящей главы приведены коэффициенты сохранности радиогенных ксенона, гелия и частично криптона для большой группы природных минералов. Значения коэффициентов сохранности свидетельствует об относительном увеличении скорости диффузии от ксенона к гелию. Таким образом, как в искусственных веществах, так и в природных минералах возможно проявление классического механизма объемной диффузии.

Установленная в нашем эксперименте по термическому отжигу урановых минералов полная аналогия кинетики выделения изотопов газов с существенно различными радиусами атомов может быть объяснена, если предположить, что характер выделения газов определяется большим числом всевозможных нарушений, характерных для урановых минералов и являющихся коллекторами-ловушками для мигрирующих газов. Впервые эта концепция была выдвинута Робертсоном с сотрудниками (цитир. по Carrol, 1965).

Согласно этой теории, движение единичного атома, т. е. его истинная диффузия в кристаллической решетке приводит к попаданию в нарушение того или иного типа, являющееся ловушкой. Необходимым условием является достаточная концентрация нарушений в структуре. Энергия, необходимая для извлечения атома из такой ловушки, может оказаться большей энергии активации перемещения ловушки в целом.

Таким образом, кинетика выделения газа из твердого тела при высокой концентрации нарушений в нем будет определяться двумя конкурирующими процессами; с одной стороны, вероятностью попасть в ловушку, с другой — или вероятностью извлечения из нее, или отжигом самого дефекта-ловушки.

В настоящее время в специальной литературе накоплен обширный экспериментальный материал, подтверждающий изложенную выше теорию дефектов-ловушек. При изучении миграции газообразных продуктов деления в ядерном топливе и ядерных материалах, а также благородных газов иного происхождения в интенсивно нарушенных радиацией искусственных материалах подобная точка зрения является общепринятой.

Аномальная кинетика выделения благородных газов может быть результатом действия различных механизмов задержки (trapping) миграции атомов газа. Наиболее вероятными факторами, создающими эффект задержки, являются:

- 1) радиационные нарушения кристаллической решетки;
- 2) естественные дефекты кристаллического строения;

- 3) границы зерен в случае поликристаллических структур;
- 4) взаимодействие отдельных атомов, приводящее к образованию комплексов атомов, газовых пузырьков.

В экспериментах, проводимых на различных материалах в различных условиях, названные механизмы задержки газов могут проявляться по-разному.

Кэррол и Сисмен (Carrol, Sisman, 1965b), изучая скорость выхода газов деления из синтетического монокристалла двуокиси урана в реакторе, пришли к выводу, что процесс выделения газа зависит от соотношения вероятностей быть захваченным ловушкой и освободиться из нее. Авторы выделили три вида ловушек:

- 1) несовершенства кристаллического строения — пустоты, трещины, внутренние поверхности;
- 2) точечные дефекты, создаваемые осколками деления;
- 3) скопления точечных дефектов.

Второй и третий виды ловушек возникают под влиянием радиации, третий — присущ самому материалу матрицы. По этой модели типичные дефекты подвижны, отжигаются при нагреве образца. Подвижность скоплений таких точечных дефектов зависит от их размеров. Дефекты третьего типа не способны мигрировать вплоть до температур рекристаллизации матрицы. Кэррол и Сисмен предположили, что вероятность захоронения атомов газа уменьшается с увеличением температуры, так как увеличивается скорость отжига дефектов. Большие скопления дефектов представляют собой «глубокие» ловушки, вероятность извлечения из которых мала.

В опытах по облучению мелкозернистой двуокиси урана Кэррол и Сисмен (Carrol, Sisman, 1965a) показали что ловушками мигрирующего газа являются границы зерен. В сравнении с монокристаллами двуокиси урана мелкозернистые агрегаты прочнее удерживают радиогенный газ. Так, выход криптона при температуре 1000°C из мелкозернистой двуокиси урана (размеры зерен ~ 3 мк) в 17 раз меньше, чем при тех же условиях из монокристалла.

Мак-Иван и Морель (Mac Ewan, Morel, 1966), исследуя миграцию ксенона в монокристалле UO_2 , приходят к следующим выводам:

- 1) явление задержки мигрирующих газов ловушками имеет место;
- 2) при малых дозах облучения образцов эффект «ловушки» обусловлен пористостью матрицы;
- 3) доля ксенона, захваченного ловушками при низкотемпературном облучении ($< 400^{\circ}\text{C}$), увеличивается до 75% при 10^{17} актов деления/см³ и затем уменьшается до 50% при увеличении дозы облучения до 10^{18} актов деления/см³;
- 4) захваченные атомы могут быть извлечены из малых ловушек быстрее, чем из больших ловушек.

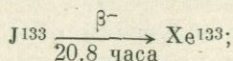
Де Брюин и Кайрайтис (De Bruin, Kairaitis, 1966) на основании изучения облученных керамических материалов предлагают иную трактовку поведения инертных газов — модель динамической среды (dynamic-medium model). В противоположность концепции дефектов-ловушек они полагают, что любой диффундирующий атом мигрирует с нормальной скоростью по ненарушенной кристаллической решетке и ускоряет свое движение в матрице с нарушениями. Так как количество нарушений меняется со временем при нагреве (элементы беспорядка отжигаются), то в соответствии с этим будет меняться и скорость миграции атомов газа. Де Брюин и Кайрайтис не отрицают категорически возможность задержки миграции газа нарушениями, но считают, что это явление имеет место лишь в очень плотных поликристаллических образцах при миграции в процессе облучения. Главным аргументом в пользу своей модели авторы считают факт уменьшения скорости относительного выхода газа по мере длительного прогрева образца. С точки зрения сторонников модели дефектов-ловушек первоначальный ускоренный выход газа является результатом движения единичных атомов, не попавших в ловушки, а последующее уменьшение скорости выделения газа особенностями отжига дефектов-ловушек или движением газа в форме скоплений атомов или пучков.

Модель Де Брюина и Кайрайтиса не в состоянии объяснить уменьшение относительного выхода при увеличении дозы облучения, т. е. при увеличении числа дефектов в кристаллической решетке.

В большинстве опубликованных экспериментальных работ по изучению миграции инертных газов в различных материалах однозначные выводы затруднены ввиду одновременного действия многих факторов, определяющих характер движения атомов газа.

Независимое действие естественных дефектов, радиационных нарушений и концентрации газа на миграцию благородного газа в кристаллической структуре установил Эллеман с сотр. (Elleman et al., 1969). В качестве среды диффузии он использовал искусственные кристаллы CsJ. Применены различные методы введения ксенона в кристаллическую решетку.

1. Добавки CsJ¹³³ в расплав, из которого выращивали кристаллы CsJ¹²⁷. В этом случае образование ксенона шло по реакции



2. Инъекция газообразных продуктов деления урана, нанесенного на поверхность кристалла CsJ при облучении тепловыми нейронами;

3. Облучение быстрыми нейронами CsJ. Ксенон образовывался вследствие реакции Cs¹³³ (n, p) Xe¹³³;

4. Захват стабильных изотопов ксенона во время роста кристалла при высоком парциальном давлении газа (~ 1 атм.). Максимальная концентрация ксенона в структуре CsJ в этом случае получена $\sim 1-5$ ppm.

Классический механизм диффузии ксенона установлен при отжиге ненарушенного кристалла CsJ при малых концентрациях газа. В этом случае относительный выход ксенона при изотер-

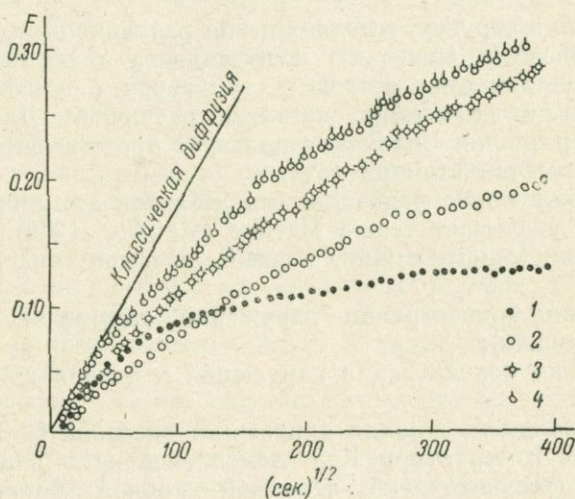


Рис. 44. Выделение ксенона при различном уровне естественной нарушенности кристалла подида цезия (отжиг изотермический при температуре 400°C).

1 — максимально нарушенный кристалл; 2 — дефекты отжигались при 400°C в течение 30 мин.; 3 — дефекты отжигались при 475°C в течение 30 мин.; 4 — дефекты отжигались при 550°C в течение 30 мин.

мическом отжиге как функция \sqrt{t} (t — время отжига) выражается прямой линией ($F < 30\%$). На графике Аррениуса экспериментальные точки также дают линейную зависимость. Определенные в этом эксперименте параметры диффузии используются в дальнейшем как исходные, отправные данные для установления отклонений от классического механизма диффузии.

Высокая концентрация естественных дефектов в кристалле CsJ создавалась путем подбора соответствующих условий кристаллизации. Предварительный отжиг (до накопления в структуре основных количеств Xe^{133}) позволил получить различные уровни естественной нарушенности кристаллов иодида цезия. На рис. 44 приведена зависимость относительного выхода ксенона при изотермическом отжиге кристаллов CsJ с различной концентрацией естественных дефектов (Elleman et al., 1969).

Результаты этого эксперимента позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, естественные дефекты действуют как ловушки мигрирующего газа. Увеличение нарушенности кристалла приводит к усилению задержки атомов газа. Во-вторых, истинной диффузии ближе соответствуют начальные стадии отжига. Этот вывод является аргументом против предложенной Де Брюином и Кайрайтисом (De Bruin, Kairaitis, 1966) модели динамической среды.

Введение в структуру иодида цезия радиационных нарушений также привело к снижению коэффициента диффузии ксенона. Однако кинетика отжига газа в структурах с естественными и радиационными дефектами оказалась различной. Для объяснения этого различия Эллеман использует представление о стабилизации дефектов атомами газа.

На стабилизацию радиационных дефектов атомами благородных газов указывает также Матцке (Matzke, 1969). В работе Матцке термическому отжигу подвергались три типа кристаллов KCl:

1) низкая концентрация нарушений структуры и ксенона ($\sim 10^{-5}$ атомн. %);

2) высокая концентрация нарушений и низкая концентрация ксенона;

3) высокая концентрация нарушений и ксенона (~ 3 атомн. %).

Введение в структуру KCl атомов ксенона и радиационных нарушений осуществлено техникой ионной бомбардировки. Сравнение результатов изохронного отжига кристаллов первого и третьего типа свидетельствует о значительном эффекте задержки ксенона.

В кристаллах второго типа эффект задержки газовой выделению проявлен очень слабо, так как отсутствует стабилизирующий эффект атомов ксенона. Высокая концентрация нарушений в кристаллах второго типа создавалась бомбардировкой ионами азота, хлора, водорода. Матцке полагает, что эти газы не стабилизируют дефекты в структуре хлористого калия. Ярко выраженный эффект задержки миграции ксенона в кристаллах третьего типа в равной мере может быть проявлением взаимодействия газ—радиационное нарушение и газ—газ. В эксперименте Матцке относительный эффект этих взаимодействий неразличим.

Эллеман с сотр. (Elleman et al., 1969) в уже цитированной работе варьировал концентрацию ксенона от $9 \cdot 10^{12}$ атомов $\text{Xe}/\text{см}^3$ до $5 \cdot 10^{14}$ атомов $\text{Xe}/\text{см}^3$ при неизменном уровне нарушенности структуры иодида цезия. При максимальной концентрации ксенона измеренные коэффициенты диффузии на всех температурах оказались на порядок ниже значений коэффициента, характеризующего истинную классическую диффузию. Авторы полагают, что при высокой концентрации газа движение ксенона осуществляется в форме биатомных агрегатов.

Эффект взаимодействия (притяжения) внедренных атомов газа, приводящий к образованию атомных агрегатов, является результатом большой энергии растворения атомов в кристаллической матрице и в первом приближении пропорционален размерам атомов газа.

Факт формирования и движения пузырьков газов в процессе отжига установлен непосредственными наблюдениями с помощью электронной микроскопии многими исследователями. Так, Вафэм (Wharham, 1966) наблюдал появление маленьких пузырьков в двуокиси урана при облучении, соответствующем $2 \cdot 10^{17}$ актов деления/см³. Автор полагает, что на определенном уровне активации движения отдельных атомов при их достаточной концентрации возможно образование атомных пар. Такие биатомные агрегаты становятся стабильными в кристаллической решетке при соединении с ними третьего атома и могут явиться ядром будущего пузырька.

Вела и Рассел (Vela, Russel, 1966) наблюдали образование пузырьков гелия в сплавах Cu—В. Они установили, что пузырьки газа в температурном диапазоне 300—800° С формируются преимущественно на дислокациях и растут по мере движения в кристаллической решетке.

Представления об особенностях миграции благородных газов в искусственных материалах, основывающиеся на многочисленных экспериментах, могут быть применены при обсуждении результатов отжига природных минералов, изложенных в § 4 настоящей главы. Общими могут быть характерные особенности поведения газов при отжиге синтетической двуокиси урана и природных уранинитов, так как эти вещества имеют одинаковый химический состав и кристаллическое строение. Однако комплекс радиационных нарушений в обоих веществах может быть различным.

В синтетической двуокиси урана радиационные нарушения образуются при делении урана, индуцированного нейронами. По данным Фригеро и Геверини (Frigerio, Geverini, 1963), исследовавших зависимость кажущегося коэффициента диффузии от дозы облучения, насыщение этого явления достигается при дозе, соответствующей $5 \cdot 10^{18}$ актов деления/см³. Мак-Иван и Морель (Mac Evan, Morel, 1966) обнаружили максимальный эффект задержки ксенона в структуре монокристалла UO₂ при дозе, соответствующей 10^{17} актов деления/см³. Измерения теплопроводности UO₂ в зависимости от дозы облучения показали достижение предельного значения при дозе $< 5 \cdot 10^{16}$ актов деления/см³. При этой же дозе достигается предельное значение параметра решетки UO₂ (Ластман, 1964.)

Значительные различия в дозах, создающих насыщение того или иного свойства двуокиси урана, обусловлены возникновением в структуре дефектов различных типов. Возможно, комплекс

дефектов зависит не только от дозы облучения, но и от интенсивности потока нейтронов, вызывающих деление ядер урана.

В природных уранинитах при возрасте ~ 2 млрд лет в каждом см^3 происходит $\sim 10^{15}$ актов спонтанного деления ядер урана. Однако основной вклад в радиационную нарушенность структуры уранинитов должен приходиться на долю атомов отдачи при альфа-распаде урана-238 и дочерних продуктов его радиоактивного семейства (табл. 9).

Характер кинетики газовой выделения при отжиге двух уранинитов и настурана (рис. 37) также свидетельствует о наличии в их структурах сложного комплекса дефектов. Если допустить эффект ловушек в качестве определяющего механизма миграции и извлечения изотопов благородных газов в урановых минералах, то наличие трех основных максимумов газовой выделения определяется по меньшей мере тремя типами дефектов. Хорошо воспроизводимый максимум выделения всех исследованных газов в области температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$, возможно, связан с миграцией газов по близкоповерхностным трещинам и порам, что подтверждается низкой энергией активации этого процесса (~ 10 ккал./моль) и довольно постоянной долей газа в этом состоянии ($5\text{--}7\%$).

Второй и третий характерные максимумы газовой выделения при более высоких температурах могут быть вызваны отжигом двух типов радиационных дефектов в структуре уранинитов. Подобное предположение подтверждается исследованиями Голянова и Правдюка (Golyanov, Pravdyuk, 1964), установивших при помощи электронного микроскопа наличие двух типов радиационных нарушений в структуре синтетической двуокиси урана: 1) скопление дислокаций и нарушений размером от 20 до 300 \AA в поперечнике, 2) малые дефекты размером $\sim 10 \text{ \AA}$.

Значения энергий активации газовой выделения (табл. 9) дают еще одно подтверждение предположению о связи кинетики выделения радиогенных благородных газов из урановых минералов и кинетики отжига дефектов-ловушек. Льюис с сотр. (цитир. по: Carroll, 1965) установили три группы энергий отжига дефектов в синтетической двуокиси урана: 4,6, 46 и 92 ккал./моль, что хорошо согласуется со значениями, определенными по кинетическим кривым газовой выделения.

С позиций теории дефектов-ловушек чем больше геометрические размеры нарушения, тем глубже оказывается ловушка и тем прочнее эффект задержки миграции газа. Атомы газов меньшего радиуса, как более подвижные в кристаллической решетке, должны слабее задерживаться малыми дефектами и создавать по сравнению с атомами газов больших размеров относительное обогащение в более крупных ловушках. В эксперименте по отжигу уранинитов более легкие газы в ряду гелий—аргон—криптон—ксенон создают относительное обогащение второго максимума газовой выделения по

сравнению с третьим. Так, отношение ксенона, выделенного во втором максимуме газовыделения (Q_{II}), к количеству газа, выделенному в третьем состоянии (Q_{III}), порядка 1 : 2. Для гелия соответствующее отношение (Q_{II}/Q_{III}) порядка 10 : 1, т. е. фактор обогащения гелием дефектов, отжигающихся при температуре 700—900° С, относительно ксенона в этих дефектах-ловушках примерно равен 20.

Проводя аналогию с синтетической двуокисью урана, следует предположить, что второй характерный максимум газовыделения

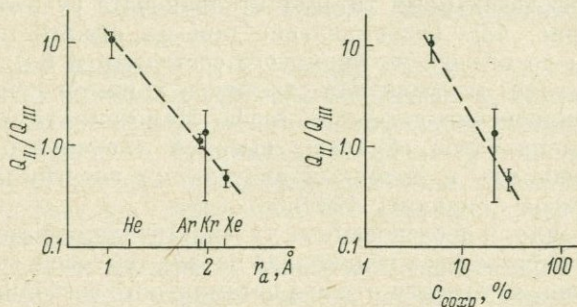


Рис. 45. Зависимость отношения количеств радио-генных газов, выделенных при отжиге радио-генных дефектов двух типов (Q_{II}/Q_{III}), от атомного радиуса газов (r_a) и природной сохранности газов ($C_{сохр}$).

при отжиге уранинитов и настурана связан с отжигом скоплений дислокаций и нарушений размерами до 300 Å, третий максимум — с отжигом малых дефектов ~ 10 Å.

Распределение радио-генного газа в дефектах различного типа коррелирует с размерами атомов газа, а также с природной сохранностью радио-генного газа в исследованных урановых минералах (рис. 45). Различный уровень взаимодействия газ—радиационное нарушение, приводящий к различной степени задержки миграции ксенона, криптона и аргона, отмечен также Феликсом и Лагерволлом (Felix, Lagerwall, 1969).

Особенности газовой выделения при отжиге урансодержащих минералов (§ 4 настоящей главы), как и в случае урановых минералов, непосредственным образом определяются характером и степенью радиационной нарушенности кристаллической структуры минералов.

Наибольшие различия при отжиге проявились между фосфатами и титанотанталониобатами. Структура фосфатов весьма устойчива к радиационным нарушениям, в природе эти минералы не встречаются в метамиктном состоянии. Для выделения 75—85% ксенона из структуры монацита и ксенотима требуется энергия

активации более 120 ккал./моль. Это определяет высокую сохранность радиогенных газов в природных фосфатах (см. табл. 10). В бритолите (минерал также класса фосфатов) появление дополнительного аниона слабой кремневой кислоты способствовало частичной метамиктизации его структуры. На кривой ДТА отмечается характерный экзотермический эффект (рис. 40). Разупорядоченность структуры бритолита привела к появлению ослабленных участков, откуда выделение значительных количеств радиогенного ксенона происходит при энергиях активации 26 и 66 ккал./моль.

Четыре исследованных титанотанталониобата существенно метамиктны (рис. 42). Газовыделение при их отжиге происходит в два этапа: до отжига метамиктного состояния и после отжига. Подобно стеклам, метамиктная структура характеризуется высокими коэффициентами диффузии газов. Неметамиктные разновидности титанотанталониобатов обладают высокой плотностью кристаллической упаковки и высокими значениями энергии активации диффузии газов (Герлинг, 1939).

Как правило, в исследованных титанотанталониобатах газовыделение при нагреве прекращается до начала тепловой «вспышки». Следовательно, к моменту отжига метамиктного состояния стеклоподобная фаза структуры титанотанталониобатов теряет весь радиогенный газ благодаря высоким коэффициентам диффузии. Невыделенный к этому моменту радиогенный газ заключен или в дефектах-ловушках или в остатках первичной кристаллической решетки, не затронутой метамиктными превращениями.

Вероятно, в исследованных титанотанталониобатах действуют оба фактора прочного удержания газа. В «молодых» минералах — хлопините и бетафите (140 млн лет) выделение «высокотемпературной» доли криптона и ксенона происходит при различных энергиях активации:

Минерал	Температурный диапазон выделения, °С	Доля газа, %	E, ккал./моль	
			Kr	Xe
Хлопинит, Забайкалье	900—1000	80	65 ± 6	81 ± 8
Бетафит, Ср. Азия	1100—1200	90	74 ± 7	92 ± 9

Этот факт может быть доказательством классического механизма диффузии атомов газа по кристаллической решетке.

В более древних минералах самарските (330 млн лет) и ампангабейте (1950 млн лет) вероятность сохранения остатков в первоначальной кристаллической структуре уменьшается и в то же время возрастает вероятность возникновения сложных дефектов, действующих как ловушки мигрирующих газов. Как следствие этого «высокотемпературные» криптон и ксенон выделяются из самарскита и ампангабейта при одинаковых энергиях активации.

Результаты изучения миграции газообразных продуктов деления ядер урана в минералах в природных условиях и при искус-

ственной активации движения газов позволяют сделать следующие выводы.

1. В природных условиях, как правило, урановые и урансодержащие минералы теряют значительную часть радиогенных газов. Коэффициенты сохранности, близкие к единице, определены для радиогенного ксенона в минералах класса фосфатов. Показана связь потерь газов с уровнем радиационной нарушенности структуры минералов.

2. Эксперименты по термическому отжигу урановых и урансодержащих минералов свидетельствуют о зависимости кинетики газовыделения от характера и степени радиационной нарушенности структуры минералов.

В урановых минералах установлено явление задержки миграции газов радиационными дефектами-ловушками. Кинетика газовой выделенности в этом случае определяется кинетикой отжига дефектов.

В урансодержащих минералах, устойчивых к радиационным нарушениям структуры (фосфаты), выделение газов происходит при высоких энергиях активации, что определяет высокую природную сохранность газов.

В метамиктных минералах выделение радиогенных газов при отжиге происходит в первую очередь из ослабленных участков структуры до отжига метамиктного состояния. Эффект задержки миграции радиационными дефектами имеет место лишь в наиболее древних титанотанталониобатах.

3. Можно предположить, что механизм миграции радиогенных газов в природных условиях, если минералы не испытывали нагрева, определяется увеличением с возрастом под действием радиации концентрации точечных дефектов. Это приводит к ускорению миграции газов и увеличению их потерь с возрастом. К задержке миграции способны скопления дефектов, стабилизированные атомами благородных газов. Такие комплексы, вероятно, образуются при отжиге минералов в ходе эксперимента.

Глава IV



ПОДВИЖНОСТЬ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ И ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ

§ 1. Проблема подвижности радиогенного аргона в связи с разработкой и внедрением К/Ar метода определения возраста

Вопросы подвижности атомов редких газов в естественных минералах — часть общей проблемы геохимической миграции элементов во времени и пространстве. В настоящее время изучение

миграции атомов нулевой группы актуально в свете отдельных проблем геохимии и изотопной геологии, в которых отводится ведущее место радиоактивным методам определения возраста минералов и пород. Радиоактивный распад ядер — процесс, протекающий с постоянной скоростью в термодинамических условиях Земли, — широко используется в качестве индикатора геологического времени. Все изотопные методы определения возраста природных образований основаны на установлении соотношений между радиоактивными элементами и продуктами их распада, которые при соблюдении ряда условий определяются временем существования данных систем.

В настоящее время тщательно разработаны и широко применяются методы, основанные на радиоактивности урана, тория, калия, рубидия и других элементов. Достоверность данных изотопных методов в большой степени зависит от замкнутости минеральных систем в течение геологического времени. Среди методов определения возраста U/He , K/Ar , U/Xe , Kr методы основаны на радиоактивных превращениях, конечными продуктами распада которых являются атомы He , Ar , Kr , Xe . От подвижности последних в решетке кристаллов зависит реальность аналитических данных возраста минерала.

K/Ar метод определения возраста из-за относительной простоты измерения Ar и K и широкой распространенности калийсодержащих минералов является одним из наиболее популярных. В первые годы разработки и практического использования K/Ar метода определения проводились в основном на минералах, относительно богатых калием (слюды, полевые шпаты, сильвины). Были отмечены как случаи занижения K/Ar возраста по сравнению с данными свинцового и стронциевого методов, так и несогласующиеся значения возраста при датировании одной и той же породы по различным калийсодержащим минералам. Так, датирование осадочных пород по сильвинам привело к явно заниженным значениям, которые можно рассматривать только как верхний предел возраста (Gentner et al., 1953, 1954). В то же время на обширном экспериментальном материале была доказана пригодность другого аутигенного минерала — глауконита (Рубинштейн, 1959; Полевая и др., 1960). Значительные расхождения были отмечены и между возрастом слюд и полевых шпатов (Герлинг, 1961). Иногда возраст породы, определенный по микроклину и слюде, различался от 10—15 до 70—75% (Сардаров, 1957). Существенная разница в относительном содержании аргона для одновозрастных слюд и полевых шпатов подчеркивалась многими исследователями (Fechtig, Kalbitzer, 1966).

Таким образом, не вызывала сомнений различная степень сохранности радиогенного аргона минералами и выяснение причин такого различия становилось первостепенной проблемой. Несогласующиеся заниженные значения возраста могли быть

следствием различной потери аргона отдельными минералами в течение их геологического прошлого. Значение диффузионных параметров атомов Ar^{40} было необходимо для интерпретации заниженных значений возраста. Таким образом, практические запросы развивающейся геохронологии стимулировали многочисленные работы по диффузии радиогенного аргона, изучение которой во многом определило пути развития K/Ar геохронологии.

Естественно, если объемная диффузия ответственна за потери радиогенного аргона, то один из путей объяснения расходящихся значений возраста минералов и пород — лабораторное вычисление коэффициента диффузии D при различных температурах опыта, последующая экстраполяция значения D в область низких температур и расчет возможных потерь радиогенного продукта при той или иной модели диффузии.

Следующее уравнение, предложенное Вассербургом (Wasserborg, 1954) и Николайсеном (Nicolaysen 1957), позволяет найти зависимость между вычисленным и истинным значением возраста при различных величинах диффузионных параметров:

$$\text{Ar/K} = \frac{R}{1+R} \left\{ -1 + \frac{3}{d^2} - \frac{3c \cot d}{d} + \frac{6d^2}{\pi^2} \sum \frac{e^{\lambda t} (1 - n^2 \pi^2 / d^2)}{n^2 (d^2 - n^2 \pi^2)} \right\}, \quad (52)$$

где $R = \frac{\lambda_K}{\lambda_\beta + \lambda_K}$, λ — константа распада, λ_K — константа K -захвата, λ_β — константа β -распада; $d = \frac{\lambda a^2}{D}$, a — радиус сферы диффузии, D — коэффициент диффузии.

Многие авторы пытались обрабатывать результаты аналогичным путем, учитывая уравнения объемной диффузии. Все результаты экспериментально вычисленных параметров диффузии в твердых телах приводятся в табл. 12.

Как видно из данных этой таблицы, большинство исследователей использует значение D/a^2 вместо D , так как вычисление самого коэффициента диффузии лишено смысла ввиду отсутствия данных о действительных размерах участков диффузии в сильно нарушенных естественных минералах. Однако, как было показано ранее, экстраполяция значений D в область низких температур часто затруднительна из-за существования различных энергетических положений атомов редких газов в кристаллах. Иногда целесообразнее оперировать другим параметром диффузии — энергией активации процесса миграции. Величина энергии активации выделения атомов газа характеризует энергетическое состояние атомов твердого тела и радиогенного газа, при котором обеспечивается перемещение последнего по решетке минерала. Чем больше теплота диффузии, тем меньше вероятность перемещения и, начиная с некоторого значения энергии активации, радиогенный продукт будет полностью сохранен минералом в течение геологи-

Коэффициенты и энергии активации диффузии радиогенного аргона в минералах

Материал	Авторы	D/a^2 (сек. ⁻¹); D (см ² · сек. ⁻¹)	E , ккал./моль
Слюды			
биотит	Герлинг, Морозова (1957)	—	57
»	Hurley et al. (1962)	$D/a^2(20^\circ\text{C})=10^{-10}$	27
»	Герлинг и др. (1963)	—	69, 48, 33
»	Frechen, Lippolt (1965)	$D/a^2(20^\circ\text{C})=10^{-29}$	69
»		$D/a^2(20^\circ\text{C})=10^{-34}$	86
мусковит	Герлинг, Морозова (1961)	—	72, 85
»	Брандт, Вороновский (1964)	—	56
флогопит	Герлинг, Морозова (1957)	—	67
»	Everden et al. (1960)	$D(20^\circ\text{C})=10^{-29}$	28
глауконит		$D(20^\circ\text{C})=10^{-29}$	28
маргарит	Fechtig et al. (1960)	$D(20^\circ\text{C})=10^{-30}$	54
Полевые шпаты			
полевой шпат	Амирханов и др. (1959а)	$D(25^\circ\text{C})=10^{-72}, 10^{-27}$	106, 93, 33
»	Reynolds (1957)	$D(25^\circ\text{C})=10^{-19}$	
микроклин	Герлинг, Морозова (1958)	—	130, 99, 42, 26, 15
»	Герлинг, Левский, Морозова (1963)	—	100, 46, 32
»	Everden et al. (1960)	$D(20^\circ\text{C})=10^{-26}$	24

Материал	Авторы	D/a^2 (сек. ⁻¹); D (см ² · сек. ⁻¹)	E , ккал./моль
микроклин	Baadsgaard et al. (1961)	D (25° C)= 10^{-20}	18
апортит	Fechtig et al. (1960)	D (20° C)= 10^{-30}	56
лабрадорит	Герлинг, Морозова (1968)	—	38, 58, 200
санидин	Fechtig et al. (1961)	D/a^2 (20° C)= 10^{-28}	40
»	Baadsgaard et al. (1961)	D (25° C)= 10^{-38}	52
»		D/a^2 (20° C)= $4 \cdot 10^{-28}$	41
»	Frechen, Lippolt (1965)	D/a^2 (20° C)= $3 \cdot 10^{-33}$	48
Сильвин			
сильвин (красный)		D (27° C)= 10^{-30}	37—47
сильвин (розовый)	Амирханов и др. (1959б)	10^{-30}	37—47, 16
сильвин (синтетический)	Kalbitzer (1962)	D (20° C)= 10^{-26}	42
Амфиболы			
паргасит		—	200
амфибол	Герлинг и др. (1965)	—	172
»		—	140
рибекит		—	110
Пироксен	Герлинг, Морозова, 1968 г.	—	200
Пироксен	Амирханов и др. (1961)	D (25° C)= $4 \cdot 10^{-55}$	75

ческого времени. В 1939 Э. К. Герлинг предложил использовать величину энергии активации в качестве критерия сохранности радиогенных газов для выяснения круга минералов, пригодных к датированию U/He методом. Позднее этот принцип был применен и для отбора минералов в случае применения K/Ar метода.

Было показано, что слюды более пригодны для датирования K/Ar методом, чем микроклин-пертиты, так как в них основное количество аргона связано с достаточно большой энергией активации выделения, сравнимой с энергией химической связи (60—90 ккал./моль), в то же время часть аргона микроклина (15—20 ккал./моль, около 20%) легко выделяема (Герлинг, Морозова, 1957, 1958). Эти исследования способствовали широкому использованию слюд при датировании геологических объектов K/Ar методом (Герлинг, 1961). Применение слюд при определении возраста пород Балтийского щита позволило А. А. Полканову и Э. К. Герлингу (1961) дать новое толкование истории этого района.

В дальнейшем широкое применение метода динамического отжига позволило значительно расширить круг исследований природных минералов и выяснить их ряд термической утойчивости. Полученные экспериментальные значения энергий активации выделения радиогенного аргона для различных калийсодержащих минералов приведены в табл. 13.

Относительно низкие значения энергий активации в интервале от 36 до 70 ккал./моль характерны для биотитов. Исключение составляет образец биотита со значением E , равным 113 ккал./моль. Для пироксена и некоторых амфиболов были получены исключительно большие величины энергий активаций, достигающие 140 ккал./моль и более. Следовательно, эти минералы более устойчивы к вторичным наложенным температурным воздействиям, чем биотиты. Этот вывод подтверждается рассчитанными температурами сохранности аргона. Из данных табл. 13 видно, что большинство биотитов должно терять значительную часть накопленного аргона уже при длительном нагревании при 300° С. Наиболее устойчивыми к температурному воздействию оказываются амфиболы и пироксены. В исследованных паргасите и пироксене сохранность аргона может быть гарантирована при нагревании около 670° С в течение 100 млн лет.

Первые исследования по сопоставлению возрастных данных для слюд и роговых обманок по K/Ar методу были сделаны в СССР в 1961 г. Е. С. Бурксером и Ф. И. Котловской (1961). Во всех случаях по роговым обманкам были получены большие значения, чем по слюдам. В дальнейшем такие же исследования были выполнены другими учеными (Герлинг и др., 1965; Hart, 1961; Hart, Dodd, 1961; Tilton et al., 1963). Эти исследования проводились в районах, где на основании геологических данных были отмечены проявления регрессивного метаморфизма, приведшего к перекристаллизации или новообразованию гидроксилосодер-

Температуры, гарантирующие сохранность Ar^{40}
в минерале при нагревании в течение 10^8 лет

Минерал	E , ккал./моль	$t^\circ C$, гарантирующая сохранность 99% Ar^{40} при нагревании мине- рала в течение 10^8 лет
Мусковит	92	440
	36	208
	48	263
Биотит	46	—
	71	—
	113	—
Рибекит	110	470
	135	510
Амфибол	140	530
	172	570
Паргасит	200	670
Пироксен	200	670

жащих минералов. Большинство полученных данных подтверждало вывод о том, что амфиболы, мусковиты и в особенности пироксены более устойчивы к влиянию вторичных наложенных процессов.

В качестве примера можно привести результаты, полученные в Украинской Академии наук, и определения, сделанные в Институте геологии и геохронологии АН СССР докембрия для Центральной Карелии. Результаты сведены в табл. 14, 15. Как видно из данных табл. 14, для древнейших образований Украинского щита, расположенных в районе Приднепровья, для отдельных пород этого района по роговым обманкам установлен возраст в $3200 \cdot 10^6$ лет. Достоверность этих данных была проконтролирована свинцово-изотопным методом, были получены хорошо согласующиеся между собою результаты. Слюды, выделенные из этих пород, имели меньший возраст, колеблющийся в интервале $2600 \cdot 10^6$ — $2800 \cdot 10^6$ лет.

Аналогичные результаты были получены для архейских пород Масельга-Лепинияниemi в Южной Карелии (табл. 14). В этом районе метаморфизованные породы архея испытали наложенный метаморфизм в условиях зеленосланцевой фации. На биотитах из архейских пород были получены заниженные значения возраста, хорошо согласующиеся с возрастом биотита в $1820 \cdot 10^6$ лет, извлеченного из амфиболбиотитового сланца протерозоя. На амфиболах и мусковитах были получены возрастные значения, колеблющиеся в интервале $2200 \cdot 10^6$ — $2750 \cdot 10^6$ лет. Таким образом, как правило, в условиях наложенного метаморфизма, мусковиты и амфиболы лучше сохраняют аргон, чем биотиты. Этот вы-

Изотопный возраст докембрийских образований Приднепровья

Порода и место отбора образца	Минерал	Возраст по К/Аг методу, млн лет	Минерал	Возраст по U/Pb методу, млн лет			
				Pb ²⁰⁷ /Pb ²⁰⁸	Pb ²⁰⁸ /U ²³⁸	Pb ²⁰⁷ /U ²³⁵	Pb ²⁰⁷ /Th ²³²
Гранодиорит, с. Ямбург	Биотит	2700					
	Роговая обманка	3400					
Гнейс, с. Ямбург	» »	3180					
Ксенолит, с. Горомское	Биотит	2600					
Амфиболит, с. Горомское	Роговая обманка	2980					
Гнейс, с. Горомское	» »	3000	Монацит (акцесс.) Гнейс	2160 2930	2980	2780	3090
Мигматит, с. Волосское	Биотит	2320			По изохронному методу (Э. В. Собо- тович)		
	Роговая обманка	3000					

Таблица 15

Результаты определения возраста К/Аг и Rb/Sr методами (Карелия)

Порода и место отбора образца	К/Аг метод, млн лет			Rb/Sr метод, млн лет	
	биотит	мусковит	амфибол	биотит	изохронный метод
Пегматиты, оз. Остер—Кармасельга—Пергуба	—	2200, 2750	—	—	—
Гранит, дер. Кармасельга	—	—	—	1570	2600
Плаггиомикроклиновые гнейсо-граниты, оз. Остер.	1710, 1840	2320, 2360	—	1810	—
Амфиболитовый сланец, оз. Тышт-озеро	—	—	2460	—	—

вод сейчас подкреплен многочисленными исследованиями, выполненными как у нас в СССР, так и за границей.

В некоторых редких случаях на амфиболах были получены и меньшие значения возраста. Амфиболы таких пород могут быть образованы значительно позже слюд в результате наложенных процессов.

Во многих случаях по амфиболам и биотитам в пределах точности анализа получаются одинаковые значения возраста. Это особенно характерно для районов, где незаметны проявления наложенного регрессивного метаморфизма или метаморфизм был интенсивным и соответствовал амфиболитовой фации. Совпадение значений возраста при большом различии в величинах энергии активации свидетельствует чаще всего об одновременном образовании минералов в исследованных породах. Однако приведенные здесь несколько схематические соображения не всегда выполняются в сложных естественных условиях, где потери определяются не только термическими, но и многими другими факторами, например, химическими, термодинамическими, чисто механическими и т. д. Наконец, фактор «геологического времени» не поддается учету в лабораторных условиях. Сама величина энергии активации, как правило, — функция сложного химического состава. При определении энергий активации выделения аргона из биотитов мы впервые обратили внимание на зависимость между Fe^{+2}/Fe^{+3} и величиной теплоты диффузии. Дальнейшие исследования на амфиболах показали зависимость между энергией активации и железистостью минералов. Кроме того, всегда следует помнить, что сами процессы дегидратации и окисления железа в амфиболах и биотитах могут оказывать влияние на скорость миграции радиогенного аргона. Гидротермальные условия воздействия, столь характерные для плутонических пород, отличны от чисто термических.

Так, например, согласно данным С. Б. Брандта и др. (1967), рибекит в гидротермальных условиях менее стабилен к потерям аргона, чем мусковит, флогопит и даже биотит — минералы с меньшими энергиями активации, определенными в вакуумных лабораторных условиях.

Экспериментальные данные по потере аргона различными минералами при нагревании в вакууме и автоклаве приводятся в табл. 16.

Таким образом, условия устойчивости минералов по отношению к накопленному в них изотопу Ar^{40} еще далеко не изучены в силу сложности природных объектов и необходимости учитывать взаимодействия многих факторов одновременно. Тем не менее вычисление параметров диффузии способствовало разработке К/Аг метода, позволило, пусть еще полуколичественно, объяснить разницу Аг/К отношений для разновозрастных минералов, указало на преимущества датирования по слюдам по сравнению

Концентрация радиогенного аргона в минералах, подвергшихся гидротермальной обработке (Брандт и др., 1967)

Образец	До прогрева, мм ³ /г	После прогрева в течение 7 часов			
		в атмосфере		в автоклаве	
		t, °C	%	t, °C	%
Флогопит алданский истертый (0.1 мм)	1.08	750	6	750	51
Мусковит (естественные че- шуйки)	0.11	700	100	700	100
Биотит (естественные чешуйки)	0.105	750	81	750	88
Микроклин	0.093	750	56	750	39
Рибекит	0.021	750	52	750	0

Примечание. Количество оставшегося аргона приведено в процентах по отношению к первоначальному содержанию.

с микроклином, определило круг минералов, пригодных к датированию. Именно изучение параметров перемещения радиогенного Ar⁴⁰ указало на необходимость использования амфиболов и других минералов основных и ультраосновных пород (пироксены, плагиоклазы, оливины), что значительно расширило границы применения К/Аг метода и привело к образованию многих дискуссионных проблем, решение которых определит будущие пути развития геохронологии.

§ 2. Процессы миграции редких газов и термическая история минералов

Многочисленные экспериментальные данные по миграции радиогенного Ar⁴⁰ в сочетании с возрастными значениями указывают, безусловно, на возможные потери дочернего элемента в результате вторичных наложенных процессов или как следствие умеренного (300—500° С), но длительного прогрева. Это особенно справедливо для докембрийских пород с их сложной историей существования. Как известно, в областях регионального метаморфизма К/Аг отношения могут не отражать возраст метаморфизма, а быть результатом постметаморфического поднятия и медленного охлаждения (Мурбат, 1967). Изучение заниженных К/Аг значений — ключ к сложной термической истории минералов и пород.

Работа С. Харта по изучению влияния внедрившейся молодой интрузии на К/Аг возрастные значения более древних вмещающих пород положила начало такого рода исследованиям, про-

долженным другими исследователями (Hart, 1964; Westcot, 1966; Hansen, Gast, 1967).

На трех различных минералах вмещающих пород — биотите, роговой обманке и микроклине Харт получил расходящиеся К/Аг данные, закономерно меняющиеся в зависимости от расстояния до контакта с молодой интрузией, т. е. в зависимости от тем-

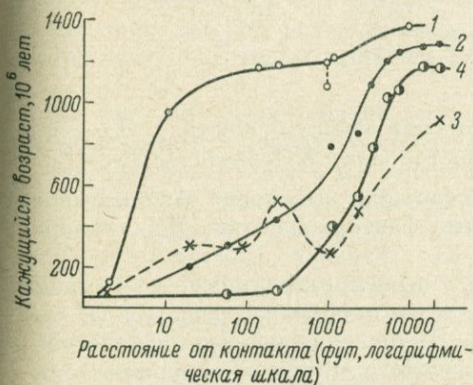


Рис. 46. Зависимость кажущегося возраста отдельных минералов от расстояния до контакта с интрузией (Hart, 1964).

1 — роговая обманка (К/Аг метод); 2 — крупнозернистый биотит (Rb/Sr метод); 3 — полевой шпат (К/Аг метод); 4 — крупнозернистый биотит (К/Аг метод).

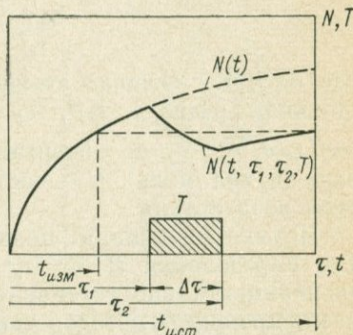


Рис. 47. Схематическое изображение термической истории минерала. Термический импульс продолжительностью $\Delta \tau$ и величиной T вызывает некоторую потерю радиогенного продукта.

пературы прогревания. Экспериментальные результаты представлены на рис. 46.

Задавая температуру интрузии и используя определенные модели теплового потока, автор сумел количественно интерпретировать кажущиеся значения К/Аг возраста. Однако все расчеты велись исходя из различных предполагаемых моделей теплового потока. Интересным и перспективным представляется и иной подход к объяснению термической истории минералов, предложенный Л. К. Левским (1964).

Рассмотрим ряд разновозрастных минералов, испытавших в своей прошлой истории термическое воздействие одинаковой длительности ($\Delta \tau$) и амплитуды (T), причем момент приложения импульса τ_1 неизвестен (рис. 47). Различная потеря газов отдельными минералами отвечает различным параметрам кристаллической решетки (E, C), что приводит к разбросу измеряемых значений возраста.

Считая, что процессы потери в первом приближении удовлетворительно описываются реакцией первого порядка, получаем сле-

дующую зависимость для каждого минерала:

$$\begin{aligned} \text{Ar}^{40} = K^{40} \frac{\lambda_K}{\lambda_{K^{40}}} \left\{ e^{\lambda_K^{40} t} (1 - e^{-\lambda_{K^{40}} \tau_1}) e^{-\lambda_{\text{Ar}^{40}} (\tau_2 - \tau_1)} + \right. \\ \left. + e^{\lambda_{K^{40}} t} \frac{\lambda_{K^{40}}}{\lambda_{K^{40}} - \lambda_{\text{Ar}^{40}}} (e^{-\lambda_{\text{Ar}^{40}} \tau_2} - e^{-\lambda_{\text{Ar}^{40}} \tau_1} - e^{\lambda_{K^{40}} \tau_2} - e^{-\lambda_{K^{40}} \tau_1}) + \right. \\ \left. + e^{\lambda_{K^{40}} (t - \tau_2)} - 1 \right\}, \quad (53) \end{aligned}$$

где Ar^{40} , K^{40} — числа атомов на один грамм вещества, $\lambda_{K^{40}}$ — постоянная распада K^{40} , λ_K — постоянная K -захвата K^{40} , $\lambda_{\text{Ar}^{40}} = C_{\text{Ar}^{40}} e^{-E_{\text{Ar}^{40}}/kT}$, E — энергия активации выделения Ar^{40} из минерала (в кал./моль), C — частотный фактор решетки, T — температура воздействия.

Четыре уравнения, подобных вышеприведенному, достаточны для определения t ; τ_1 ; τ_2 ; T , если параметры решетки (E , C) экспериментально установлены. Вычисление последних целесообразно проводить методом динамического отжига образца с постоянной скоростью нагревания.

Если $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 \ll t$, т. е. если накоплением радиогенных изотопов за время наложенного воздействия можно пренебречь, уравнение принимает более простой вид

$$\text{Ar}^{40} = K^{40} \frac{\lambda_K}{\lambda_{K^{40}}} \left\{ e^{\lambda_{K^{40}} t} (1 - e^{-\lambda_{K^{40}} \tau_1}) e^{-\lambda_{\text{Ar}^{40}} (\tau_2 - \tau_1)} + e^{\lambda_{K^{40}} (t - \tau_2)} - 1 \right\}. \quad (54)$$

Предполагаемая модель теплового воздействия в виде П-образного импульса схематична и не соответствует действительным условиям. Однако только эксперименты могут показать степень несоответствия. Предложенный подход частично осуществлен автором при интерпретации сложной истории метеорита «Нортон Каунти» (Левский, 1970). В случае земных образований подходящими объектами являются минералы в зонах контактового метаморфизма с одинаковой температурной историей и различными дискордантными возрастными значениями отдельных кристаллических структур.

Выяснение термической истории предложенным способом позволяет подойти к вычислению временных и температурных параметров наложенного воздействия, часто определяющих природу метаморфизма. Таким образом, изучение подвижности радиогенных газов тесным образом связано не только с геохронологическими, но и основными геохимическими проблемами. Первые экспериментальные шаги в этом направлении принадлежат работам С. Б. Брандта и др. (1967), посвященным вопросам аргоновой термометрии.

Экспериментально определенные спектры значений энергии активации выделения аргона, полученные методом «темперинг» для минералов в зонах контактового воздействия, сами по себе могут отражать наложенный температурный импульс. При нагревании в первую очередь отжигается часть радиогенного газа, связанная с малыми значениями энергий активации выделения, и при умеренных температурах высокоэнергетическая часть спектра может быть не затронута. Чем сильнее термическое воздействие, тем меньшее количество газа остается в I положении по отношению ко II.

На рис. 48 приведены экспериментальные данные кинетики выделения Ar из биотитов, взятых на различном расстоянии от контакта беломорских гнейсов с интрузией Озерная Варака. Кажущийся возраст биотитов увеличивается по мере удаления от контакта и меньшему возрасту соответствует меньшее количество радиогенного Ar в I положении по отношению ко II энергетическому состоянию. Если прибавить количество Ar, то возраст увеличится до истинного значения в $1800 \cdot 10^6$ лет. В настоящее время нельзя сделать окончательные выводы на основании только трех представленных аргонограмм, учитывая сложный химический состав минералов, существование многочисленных дефектов структуры, не поддающихся точному учету и идентификации и, наконец, дискуссионность самого вопроса о природе отдельных положений радиогенного аргона до отжига в связи с возможными динамическими изменениями решетки в процессе нагревания.

Самой актуальной проблемой представляется изучение зон контактового воздействия с их простыми моделями тепловых потоков для получения необходимой количественной информации о параметрах диффузии и кажущихся заниженных значениях возраста. После полуквантитативного объяснения дискордантных значений K/Ar возраста это следующая необходимая ступень сбора количественной информации для перехода к интерпретации расходящихся значений возраста в областях регионального метаморфизма с неизвестной и сложной температурной историей.

Сказанное, естественно, относится не только к дискордантным K/Ar возрастным значениям. Расходящиеся He/U, Kr/U и Xe/U значения возраста также заключают в себе полезную информацию о геологической истории минералов.

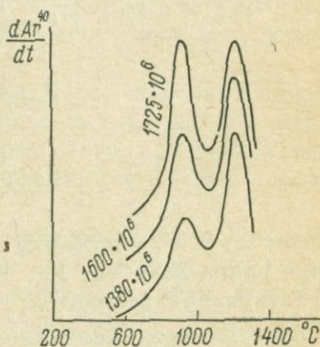


Рис. 48. Кинетика выделения радиогенного аргона из биотитов, отобранных на различном расстоянии от контакта беломорских гнейсов с интрузией Озерная Варака.

§ 3. Использование модели миграции радиогенных газов при решении проблемы дискордантности возрастов по He/U, Kr/U и Xe/U отношениям

Для уранового или урансодержащего минерала, представляющего собой замкнутую систему, зависимость между содержанием урана, радиогенных газов — ксенона, криптона, гелия и возрастом минерала (t) выражается следующими формулами:

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[\frac{\text{Xe}}{U^{238}} \cdot \frac{\lambda_\alpha}{y_{\text{Xe}} \lambda_s} + 1 \right], \quad (55)$$

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[\frac{\text{Kr}}{U^{238}} \cdot \frac{\lambda_\alpha}{y_{\text{Kr}} \lambda_s} + 1 \right], \quad (56)$$

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[\frac{\text{He}}{U^{238}} + 1 \right]. \quad (57)$$

Здесь λ_α , λ_s — константы скорости α -распада и спонтанного деления урана-238; Xe, Kr, He, U^{238} — атомные концентрации соответствующих элементов; y_{Xe} , y_{Kr} — абсолютные выходы криптона и ксенона при спонтанном делении урана-238.

Каждое из трех приведенных уравнений (55—57) принципиально может быть использовано для определения геологического возраста. Идея нахождения возраста по накоплению гелия в геологических объектах впервые высказана Резерфордом. В трудах Стрэтта, Холмса, Ури, Кивили и других * этот метод получил дальнейшее развитие.

Э. К. Герлинг (1939) исследовал связь между потерями гелия и плотностью кристаллической упаковки минерала. Это позволило использовать количественные критерии для оценки сохранности гелия в минералах и тем самым расширить возможности гелиевого метода.

Г. В. Хлопин и Э. К. Герлинг (1948) продолжили ксеноновый метод определения абсолютного возраста. Примерами успешного применения этого метода являются работы Ю. А. Шуколюкова и С. Л. Миркиной (1963) и Батлера с сотр. (Batler et al., 1963).

Криптоновый метод определения абсолютного геологического возраста до настоящего времени не использовался ввиду ряда методических и аналитических трудностей.

Так как в общем случае радиогенные ксенон, криптон и гелий теряются урановыми и урансодержащими минералами в различной мере, значения возраста, вычисленные для одного минерала по гелий-урановому, криптон-урановому или ксенон-урановому отношениям оказываются существенно различными, дискордант-

* Подробный исторический обзор развития гелиевого метода можно найти в сборнике «Ядерная геология» под ред. И. Е. Старика. ИИЛ, М., 1956.

ными. Поэтому датирование по отдельным радиогенным газам сводится в конечном итоге к поиску минералов, способных прочно удерживать в своей структуре эти газы.

Возможен принципиально иной подход к проблеме нахождения истинного возраста минералов по накоплению радиогенных газов — это решение проблемы дискордантных возрастов путем совместного использования ксенон-уранового, криптон-уранового и гелий-уранового отношений (гелий—криптон—ксеноновый метод). В таком варианте три уравнения (55—57) рассматриваются как единая система для нахождения истинного возраста минерала.

Последний метод нам представляется более перспективным, поскольку в этом случае могут быть использованы все без ограничения минералы, содержащие уран. Кроме того, принципиально возможно получение дополнительной информации о ходе геологической истории минералов.

Гелий—криптон—ксеноновый метод определения абсолютного возраста требует построения математической модели поведения радиогенных газов в минералах. Первые шаги в этом направлении сделаны в работе Ю. А. Шуколюкова и И. Н. Толстихина (1966).

Наиболее общим случаем для урановых и урансодержащих минералов являются непрерывные или диффузионные потери радиогенных газов. Косвенным подтверждением такого типа потерь можно считать отмеченную выше зависимость сохранности радиогенных газов от возраста урановых минералов (гл. III, § 4). Если допустить, что скорость потери газа пропорциональна его концентрации в минерале, то в дифференциальной форме изменение концентрации радиогенного ксенона, например, во времени выразится уравнением

$$\frac{d X_{\text{e}}}{dt} = y_{\text{Xe}} \lambda_s U t^{238} - m_{\text{Xe}} X_{\text{e}}. \quad (58)$$

Здесь m_{Xe} — вероятность перемещения атома ксенона в кристаллической решетке в единицу времени, путем однократного скачка (диффузионный параметр газа).

Решением однородного линейного уравнения (58) является первое уравнение в системе (59)

$$\left. \begin{aligned} t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - m_{\text{Xe}}} \ln \left[\frac{X_{\text{e}}}{y_{\text{Xe}} U \lambda_s} (\lambda_\alpha - m_{\text{Xe}}) + 1 \right], \\ t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - m_{\text{Kr}}} \ln \left[\frac{K_{\text{r}}}{y_{\text{Kr}} U \lambda_s} (\lambda_\alpha - m_{\text{Kr}}) + 1 \right], \\ t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - m_{\text{He}}} \ln \left[\frac{H_{\text{e}}}{\lambda_\alpha U} (\lambda_\alpha - m_{\text{He}}) + 1 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Аналогичным образом получены выражения для определения возраста по накоплению радиогенных криптона и гелия (уравнения второе и третье в системе (59)).

Заметим, что в полученной системе трех уравнений четыре неизвестные величины — t , m_{Xe} , m_{Kr} , m_{He} . Диффузионный параметр m имеет размерность частоты и характеризует возможное число переходов внедренного атома газа через потенциальные барьеры в кристаллической структуре в единицу времени. Согласно атомной теории диффузии (Шьюмон, 1966), средняя частота перескоков любого атома определяется как

$$m = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right). \quad (60)$$

Здесь ν — средняя частота колебаний атома около положения равновесия, ΔG — изменение свободной энергии системы при перескоке атома, $\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$ — вероятность того, что данное колебание сдвинет атом в соседнее положение структуры.

Изменение свободной энергии в первом приближении представляет собой работу, расходуемую на упругую деформацию решетки вокруг перевальной точки

$$\Delta G \approx \mu \varepsilon_0^2, \quad (61)$$

где ε_0 — эффективная деформация матрицы в момент, когда атом находится в перевальной точке, μ — упругий модуль среды диффузии.

Естественно предположить, что деформация решетки при переходе атома через перевальную точку ε пропорциональна размерам диффундирующего атома:

$$\varepsilon_0 = br, \quad (62)$$

где b — коэффициент пропорциональности, r — радиус атома.

Согласно Верту и Зинеру (Wert, Zener, 1949), частота колебаний атома около положения равновесия ν может быть рассчитана по формуле

$$\nu = \left(\frac{RT}{2Ma^2}\right)^{1/2}, \quad (63)$$

где M — масса диффундирующего атома, a — параметр ячейки структуры или длина перескока.

Используя уравнения (61), (62), (63), выражение для m может быть представлено в виде

$$m = \left(\frac{RT}{2Ma^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\mu b^2 r^2}{RT}\right) \quad (64)$$

$$m = A (M)^{-1/2} \exp(-Br^2), \quad (65)$$

где $A = \left(\frac{RT}{2a^2}\right)^{1/2}$ и $B = \frac{\mu b^2}{RT}$ — коэффициенты, характеризующие структуру минерала (μ , b , a) и условия его существования (T), но не зависящие от индивидуальных свойств атомов диффундирующих газов.

Тогда для любого минерала можно записать

$$\left. \begin{aligned} m_{\text{Xe}} &= A (M_{\text{Xe}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{Xe}}^2), \\ m_{\text{Kr}} &= A (M_{\text{Kr}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{Kr}}^2), \\ m_{\text{He}} &= A (M_{\text{He}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{He}}^2). \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

Подставив (66) в (59), получим

$$\left. \begin{aligned} t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - A (M_{\text{Xe}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{Xe}}^2)} \ln \left\{ \frac{\text{Xe}}{y_{\text{Xe}} U^{\lambda_s}} [\lambda_\alpha - A (M_{\text{Xe}})^{-1/2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-Br_{\text{Xe}}^2)] + 1 \right\}, \\ t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - A (M_{\text{Kr}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{Kr}}^2)} \ln \left\{ \frac{\text{Kr}}{y_{\text{Kr}} U^{\lambda_s}} [\lambda_\alpha - A (M_{\text{Kr}})^{-1/2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp(Br_{\text{Kr}}^2)] + 1 \right\}, \\ t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - A (M_{\text{He}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{He}}^2)} \ln \left\{ \frac{\text{He}}{\lambda_\alpha U} [\lambda_\alpha - A (M_{\text{He}})^{1/2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-Br_{\text{He}}^2)] + 1 \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Система трех уравнений имеет три неизвестных величины t , A , B и может быть использована для расчета возраста минералов.

Изложенный выше метод определения абсолютного геологического возраста основан на формальной диффузионной модели и требует экспериментальной проверки. В качестве объекта для выяснения применимости данной модели диффузии рассмотрим группу разновозрастных акцессорных уранинитов Северной Карелии (табл. 17). Экспериментально установленные коэффициенты сохранности гелия, криптона и ксенона могут быть использованы для оценки диффузионных параметров этих газов.

Можно показать, что для принятой модели потерь газов (59) аналитическая зависимость между коэффициентом сохранности C , диффузионным параметром m и возрастом минерала выражается уравнением

$$C = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\alpha - m} \cdot \frac{\exp(\lambda_\alpha t) - \exp(mt)}{\exp(-\lambda_\alpha t) - 1}. \quad (68)$$

Приводим диффузионные параметры (m) ксенона, криптона и гелия, рассчитанные для тех же уранинитов по экспериментально установленным коэффициентам сохранности этих газов:

Образец	m_{Xe/λ_a}	m_{Kr/λ_a}	m_{He/λ_a}
Чуа-2	7.1	11.2	710
Большой Лапоть	5.9	8.7	186
МФ	11.2	14.5	360
Чуа-1	8.7	12.3	360
Рудник Чкалова	9.3	13.2	710

Таблица 17

Коэффициенты сохранности радиогенных гелия, ксенона, криптона и кажущиеся возрасты по He/U, Kr/U и Xe/U отношениям (без учета потерь газов) для акцессорных уранинитов Северной Карелии

Образец	Возраст по Rb/U, 10^9 лет	Экспериментально установленные концентрации газов			Коэффициенты сохранности газов			Кажущиеся возрасты без учета потерь газов по отношениям, 10^9 лет		
		He, $см^3/г \cdot 10^{-9}$	Kr, $см^3/г$	Xe, $10^{-9} см^3/г$	C_{He}	C_{Kr}	C_{Xe}	He/U	Kr/U	Xe/U
Чуа-2	1.95	0.71	69	1200	0.0039	0.26	0.395	0.01	0.50	0.85
Большой Лапоть	1.95	2.63	94	1360	0.0153	0.33	0.448	0.05	0.73	0.96
МФ	1.95	1.37	52	310	0.0074	0.20	0.257	0.03	0.38	0.58
Чуа-1	1.95	1.12	64	1020	0.0035	0.24	0.335	0.02	0.48	0.72
Рудник Чкалова	1.95	0.72	58	960	0.0039	0.22	0.315	0.01	0.44	0.68

Зависимость m от радиуса диффундирующего атома имеет общий характер для всех образцов уранинитов и, по-видимому, отражает общность их свойств (рис. 49). Сравнение зависимости m от атомного веса и радиуса диффундирующего атома, выраженной уравнением (65), с аналогичной зависимостью, установленной по экспериментально найденным коэффициентам сохранности тех же газов (табл. 17), дает расхождение не более $\pm 10\%$

Система трех уравнений (67) аналитически не решается, поэтому возраст уранинитов определялся графическим приемом (рис. 50).

Определение возраста пяти уранинитов гелий—криптон—ксеноновым методом с использованием модели непрерывных диффузионных потерь дает следующие результаты:

Образец	A	B	Возраст по He—Kr—Xe, 10^9 лет	Возраст по Rb/U, 10^9 лет
Чуа-2	6600	1.1	1.38	1.95
Большой Лапоть	870	0.7	1.35	1.95
МФ	1600	0.6	1.45	1.95
Чуа-1	2500	0.8	1.00	1.95
Рудник Чкалова	4700	0.9	1.35	1.95

Значения возраста, определенные гелий—криптон—ксеноновым методом, примерно на 30% меньше истинного возраста уранинитов, принятого по данным уран—свинцового метода. Для четырех уранинитов из пяти, за исключением образца «Чупа-1», получены практически одинаковые цифры возраста. Вероятно, занижение возраста, определенного гелий—криптон—ксеноновым методом, является следствием причин, в равной мере искаживших результаты расчетов по всем образцам уранинитов. Причина такого расхождения может быть прежде всего в несовершенстве принятой простейшей модели диффузии.

Каковы основные упрощающие допущения, принятые в рассмотренной модели?

1. Механизм диффузии — междуузельный и одинаков для гелия, криптона и ксенона. Следует сказать, что единой точки зрения на механизм диффузии благородных газов нет. Вводя такое допущение, мы основывались прежде всего на работе Матцке (Matzke, 1966). В синтетическую двуокись урана Матцке вводил окислы элементов третьей и пятой групп. Появление дополнительных кислородных или урановых вакансий в кристаллической структуре UO_2 , приводящее к изменению параметров самодиффузии кислорода и урана, практически не сказывалось на диффузии ксенона. На этом основании Матцке делает вывод о том, что диффузия ксенона в двуокиси урана может осуществляться двумя путями: либо по междуузлиям, либо по скоплениям-сросткам дефектов постоянного размера.

Если атомы ксенона диффундируют по междуузлиям в структуре UO_2 , то атомы криптона и гелия, имеющие меньшие размеры, также в состоянии перемещаться междуузельным механизмом. В таком случае отпадает необходимость введения корреляционного множителя f в какое-либо из уравнений системы (66). Сказанное тем более справедливо, если действует второе допущение.

2. Второе допущение — выделение газа осуществляется однократным скачком атомов. При значительной нарушенности исход-

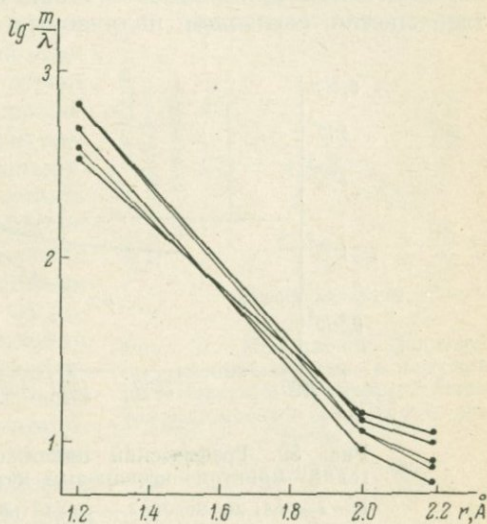


Рис. 49. Зависимость диффузионного параметра m от радиуса диффундирующего атома для уранинитов Кольского полуострова.

ной кристаллической структуры минерала после первого же скачка атом газа может оказаться в области структуры, ослабленной нарушениями. Если время существования атома в этом состоянии достаточно мало, им можно пренебречь (Харлей Патрик М., 1956). Кинетика процесса выделения, идущего путем однократных скачков атомов, описывается линейным дифференциальным уравнением первого порядка. При изучении особенностей кинетики газовой выделении применимость такой математической модели подтверждается согласием получаемых результатов с известными

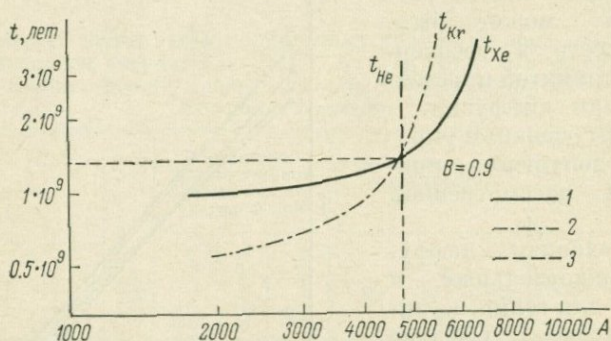


Рис. 50. Графический прием определения возраста гелий—криптон—ксеноновым методом. Уранинит «Р».

1 — $t=f(A, B, Xe/U)$; 2 — $t=f(A, B, Kr/U)$; 3 — $t=f(A, B, He/U)$.

закономерностями, практически наблюдаемыми в природных условиях (гл. III, 1).

Попытаемся оценить, действительно ли пренебрежимо мал в масштабе геологического времени период жизни атомов радиогенного газа в радиационно нарушенных участках структуры минералов?

Обратимся к результатам изучения кинетики выделения радиогенных ксенона и гелия при отжиге четырех титанотанталониобатов различного возраста: хлопинита (140 млн лет), бетафита (140 млн лет), самарскита (330 млн лет), ампангабеита (1950 млн лет) (гл. III, §§ 4, 5). Минералы эти существенно метамиктны (характерный экзотермический эффект на кривых ДТА). Газовыделение идет в два этапа: до и после отжига метамиктного состояния (рис. 42). Этим этапам соответствует движение газа по нарушенной радиацией метамиктной среде и по первоначальной кристаллической структуре, восстановленной отжигом. Движение газа по ненарушенной структуре должно быть затруднено ввиду высокой энергии активации этого процесса (> 60 ккал./моль).

Потери газа вероятнее идут из нарушенных участков структуры. В этой среде энергия активации движения газа < 60 ккал./моль.

К моменту отжига метамиктного состояния (особенно наглядно это видно по характеру выделения гелия) весь легковыделяемый («низкотемпературный») газ оказывается уже выделенным, а движение газа из участков ненарушенной структуры еще не начинается.

Формирование «низкотемпературной» доли радиогенных ксенона и гелия со временем определяется двумя противодействующими процессами: с одной стороны, — увеличением доли легковыделимого газа за счет возрастания нарушенности структуры минералов, с другой — уменьшением этой доли за счет потерь газов. Кинетика обоих процессов формально может быть выражена дифференциальными уравнениями первого порядка. На рис. 51 показана зависимость накопления ксенона и гелия в легковыделимом состоянии. Кривые построены по результатам отжига титанотанталониобатов различного возраста. Наличие максимумов на кривых и их различное положение по оси времени свидетельствует о том, что константы скорости процесса накопления в легковыделимом состоянии (n) и процесса потери газа из этого состояния (m) подчиняются соотношению

$$n > m.$$

Математически можно показать, что время проявления максимума на кривых накопления при таком соотношении констант скоростей процессов пропорционально $\frac{1}{m}$. Тогда из вида кривых на рисунке 51 следует, что

$$m_{\text{He}} > m_{\text{Xe}}.$$

Последнее соотношение согласуется как с представлениями теории диффузии о различной подвижности атомов различного радиуса, так и с многочисленными данными о соотношении коэффициентов сохранности ксенона и гелия в природных условиях (гл. III, § 1). По-видимому, в более корректной диффузии модели миграции радиогенных газов в урановых и урансодержащих минералах следует учесть потери газа в два этапа: переход в ослабленную область, а затем окончательное выделение (потеря) газа

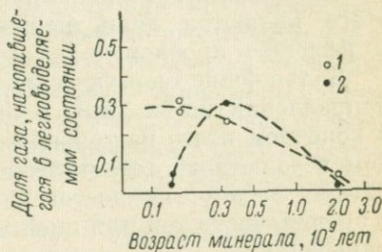


Рис. 51. Накопление радиогенных ксенона и гелия в нарушенных участках структуры титанотанталониобатов различного возраста.

1 — ксенон; 2 — гелий.

из этого состояния. Такая модель была бы аналогична введению временной зависимости в параметр диффузии m .

Усложнение диффузионной модели катастрофически усложняет математическую форму и дальнейшие расчеты становятся возможными лишь с использованием электронновычислительной техники. Изложенная в настоящем параграфе математическая модель непрерывных диффузионных потерь радиогенных газов, конечно, не может охватить всего многообразия форм движения газов в сложных природных объектах. Полученные результаты по датированию гелий—криптон—ксеноновым методом в силу этого являются лишь первым, весьма грубым приближением к решению проблемы.

Дальнейшие теоретические и экспериментальные работы в этом направлении необходимы и актуальны, поскольку они позволят в конечном итоге не только вооружить практически новым методом абсолютного геологического датирования, но и решать обратную задачу: по достоверности полученного возраста судить о правильности той или иной модели миграции газов в природных минералах.

§ 4. Перемещение атомов редких газов в связи с проблемой «избыточных» гелия и аргона в минералах

В процессе датирования геологических событий К/Аг методом долгое время считалось, что К/Аг возраст — минимальный возраст геологического объекта. Такое суждение справедливо, если весь присутствующий в минерале Ar^{40} обязан своим происхождением распаду изотопа K^{40} , т. е. если отсутствует возможный избыточный Ar^{40} , попавший в минерал во время кристаллизации. Присутствие избытка He^4 было уже давно установлено для ряда разнообразных по структуре минералов. Найденный избыток объясняли возможной окклюзией минералом гелия, растворенного в магме, и последующей избирательной способностью некоторых плотно упакованных решеток сохранять этот импрегнированный He^4 до наших дней (Чердынцев, Козак, 1949). Экспериментально найденная зависимость содержания избыточного He^4 в бериллах от температуры кристаллизации подтверждает вышеизложенные соображения.

В начале развития К/Аг метода при использовании древних минералов, относительно богатых калием, аномально высокие содержания избыточного аргона были найдены только для бериллов, кордиеритов и других минералов, решеткам которых присущи каналы (Damon et al., 1958). Высокое содержание Ar^{40} в данном случае также объяснялось облегченным импрегнированием его в минералы канальной структуры. При этом обыкновенно ссылались на лабораторные работы по импрегнированию Аг в усло-

виях высоких температур и больших парциальных давлений инертных газов (Schreyer et al., 1960; Карпинская и др., 1965; Герлинг и др., 1965).

В последнее десятилетие усовершенствование аналитических методов определения Ag и K значительно расширило границы применения K/Ag метода: стало возможным использовать минералы с малым содержанием калия (пироксен, оливин, плагиоклаз, амфибол), а также датировать молодые минералы вплоть до плейстоцена, т. е. по существу в области применения радиоуглеродного метода. В настоящее время выявлен широкий круг минералов самой разнообразной структуры, содержащих избыточный аргон (табл. 18). В связи с очень большими абсолютными количествами избыточного аргона в некоторых минералах, таких как хлорит, берилл, кордиерит и др., вопрос о его природе достаточно сложен, и мы не будем касаться его в данной монографии, отсылая за справками к ряду статей (Герлинг и др., 1967, 1968; Морозова и др., 1969; Damon et al., 1967).

Однако следует помнить, что, говоря о пригодности минерала для датирования, мы подразумеваем не только хорошую сохранность радиогенного продукта, но также неперенное отсутствие изотопа Ar^{40} , генетически не связанного с K^{40} в данном минерале. Проблема «избыточного аргона» приобретает первостепенное значение для оценки возможности K/Ag геохронологии. Изучение кинетики выделения аргона часто помогает интерпретации завышенных K/Ag возрастных значений. Рассмотрим это на примере таких минералов, как нефелин и канкринит. В последние годы в литературе появились работы, посвященные возможности применения нефелинов в геохронологической практике (Шанин и др., 1965; Macintyre et al., 1966). На основании сопоставления возраста нефелинов с возрастными значениями других сингенетичных минералов делались выводы о хорошей сохранности аргона в нефелинах, т. е. о пригодности их к датированию K/Ag методом. Однако сравнительно недавними исследованиями К. К. Жирова с соавт. (1968) избыточный аргон был обнаружен в нефелиновых породах Сахариокского массива. Причем больший избыток содержала более измененная фракция. В связи с этим нам казалось целесообразным продолжить исследование нефелинов и оценить перспективы их применения в K/Ag геохронологии (Герлинг и др., 1969).

Для датирования были отобраны следующие минералы:

1) ряд нефелинов массива Ковдор (материал А. А. Кухаренко). Нефелины отобраны из жильного ийолита, секущего породы флогопитового комплекса, флогопиты из которого также были взяты на анализ. Из измененной части ийолита (канкринитизированный ийолит) была выделена канкринитовая фракция;

2) нефелин и канкринит по нему, образованный из района Приазовья (материал Д. П. Виноградова);

Концентрация «избыточного» Ar^{40} в минералах

Минерал	K, г/г	K^{40} , г/г	Ar^{40} , см ³ /г	Ar^{40} , г/г	Ar^{40}/K^{40}	Кажущийся возраст, млн лет	Реальный возраст, млн лет	Избыточное содержание Ar^{40} , см ³ /г
Апатит	0.000045	$5.49 \cdot 10^{-9}$	$2.18 \cdot 10^{-5}$	$3.89 \cdot 10^{-8}$	7.09	8050	1800	$2.12 \cdot 10^{-5}$
Эгириин	0.000085	$1.01 \cdot 10^{-8}$	$3.82 \cdot 10^{-5}$	$6.85 \cdot 10^{-8}$	6.76	7940	1890	$3.73 \cdot 10^{-5}$
Диопсид	0.00016	$1.24 \cdot 10^{-8}$	$7.05 \cdot 10^{-5}$	$1.26 \cdot 10^{-7}$	9.76	8650		
Эвдиалит	0.0030	$3.66 \cdot 10^{-7}$	$7.16 \cdot 10^{-6}$	$1.28 \cdot 10^{-8}$	0.035	546	300	$3.52 \cdot 10^{-6}$
Эвдиалит	0.0060	$7.32 \cdot 10^{-7}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$2.95 \cdot 10^{-7}$	0.404	3020	300	$1.57 \cdot 10^{-4}$
Нефелин измененный .	0.0324	$3.95 \cdot 10^{-6}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-6}$	0.362	2840	1800	$4.35 \cdot 10^{-4}$
Ловчоррит	0.00038	$4.62 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$3.40 \cdot 10^{-9}$	0.0735	1010	320	$1.40 \cdot 10^{-6}$
Тальк	0.00011	$1.34 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$8.96 \cdot 10^{-9}$	0.669	3800	150	$4.94 \cdot 10^{-6}$
Хлорит	0.0017	$2.07 \cdot 10^{-7}$	$2.48 \cdot 10^{-2}$	$4.44 \cdot 10^{-5}$	214	14500	3500	$2.47 \cdot 10^{-2}$
Берилл	—	—	—	—	—	—	—	$10^{-2} - 10^{-3}$
Кордиерит	—	—	—	—	—	—	—	$10^{-2} - 10^{-3}$
Плагиоклаз	—	—	—	—	—	—	—	10^{-6}

3) 2 пробы нефелиновых пород Сахариокского массива различной степени измененности (материал К. К. Жирова).

В табл. 19 приведены содержание Ar^{40} , возрастные значения, а также вычисленный избыток аргона. Как видно из таблицы, избыточный радиогенный аргон полностью отсутствует в нефелине Приазовья, где наблюдается даже некоторая потеря по сравнению с истинным возрастом — $1600 \cdot 10^6$ лет, оцененным по слюдам. Небольшой избыток характерен для части нефелинов Ковдора с возрастом $530 \cdot 10^6$ лет по сравнению с $400 \cdot 10^6$ лет по флогопитам. В измененной разности нефелиновой породы Сахариокского массива кажущийся возраст, очевидно, больше, что, по-видимому, является результатом большой концентрации избыточного аргона в измененной фракции.

Аномально высокие возрастные значения получены на канкринитах, вторичных по отношению к нефелину ($6500 \cdot 10^6$ лет для Ковдора, $2670 \cdot 10^6$ для Приазовья). Учитывая высокое содержание избыточного Ar^{40} в канкрините, даже небольшая примесь этого минерала могла быть основной причиной завышения истинного возраста нефелиновой фракции. Мы полагали, что кривые кинетики выделения Ar^{40} из нефелинов и канкринитов позволят решить этот вопрос, т. е. разделить аргон, принадлежащий двум различным по структуре минералам. На рис. 52 приведены кривые зависимости скорости выделения Ar^{40} от температуры нагревания, снятые методом динамического отжига. Из представленных иллюстраций видно, что выделение аргона из нефелина характеризуется одним высокотемпературным максимумом (кривая *a*). Сопоставление кривых выделения Ar^{40} из нефелина и канкринита массива Ковдор (*b*, *c*) свидетельствует о совпадении первой низкотемпературной области выделения Ar^{40} , т. е. небольшой первый пик на кривой выделения Ar^{40} из нефелина объясняется примесью канкринита в этой фракции.

Для канкринита Приазовья (*a*) характерны две равновеликие области выделения Ar^{40} , причем возраст, рассчитанный по площади одного из пиков, близок к $1600 \cdot 10^6$ лет, т. е. соответствует истинному возрасту минералов.

Можно предположить, что одна область выделения характеризует избыточный Ar^{40} , в то время как другой пик связан с выделением радиогенного аргона. Однако подобные расчеты не справедливы для канкринита Ковдор. Наконец, выделение Ar^{40} из нефелина Сахариокки (*e*) соответствует целиком области выделения из канкринита. Это находится в согласии с большим содержанием избыточного Ar^{40} в измененной части нефелина. В нефелиновой фракции из массива Сахариокки встречаются только редкие зерна канкринита. Если весь избыточный Ar^{40} сосредоточен в канкрините, то его концентрация в этом случае чрезвычайно велика (около $см^3/г$). Что касается использования нефелинов в К/Ar геохронологии, то высокая энергия активации выделения радиоген-

К/Аг возраст нефелинов и канкринитов (Приднепровье и Кольский полуостров)

Минерал	Место взятия образца	К, %	Ag ¹⁰ , см ³ /г	Ag ¹⁰ , г/г	Ag ¹⁰ /K ⁴⁰	Кажущийся возраст, млн лет	Реальный возраст, млн лет	Избыточное содержание Ag ¹⁰ , см ³ /г
Канкринит	Украина, р-н Приазовья	0.80	$1.75 \cdot 10^{-4}$	$3.13 \cdot 10^{-7}$	0.321	2670	1600	$0.99 \cdot 10^{-4}$
Нефелин	То же	5.00	$4.06 \cdot 10^{-4}$	$7.26 \cdot 10^{-7}$	0.119	1440	1600	—
Канкринит	Кольский п/о, массив Ковдор	0.31	$6.60 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-6}$	3.100	6500	408	$6.54 \cdot 10^{-4}$
Нефелин	То же	4.21	$0.99 \cdot 10^{-4}$	$1.77 \cdot 10^{-7}$	0.0343	536	408	$2.62 \cdot 10^{-5}$
	»	5.16	$1.16 \cdot 10^{-4}$	$2.08 \cdot 10^{-7}$	0.0330	520	408	$2.68 \cdot 10^{-5}$
	»	3.16	$7.29 \cdot 10^{-5}$	$1.30 \cdot 10^{-7}$	0.0338	533	408	$1.79 \cdot 10^{-5}$
	»	4.33	$7.78 \cdot 10^{-5}$	$1.30 \cdot 10^{-7}$	0.0264	—	427	—
Флогопит	»	8.36	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$2.58 \cdot 10^{-7}$	0.0253	—	410	—
	»	8.80	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$2.71 \cdot 10^{-7}$	0.0253	—	410	—
	»	8.85	$1.51 \cdot 10^{-4}$	$2.71 \cdot 10^{-7}$	0.0251	—	408	—
	»	8.31	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$2.56 \cdot 10^{-7}$	0.0252	—	409	—
	»	8.17	$1.46 \cdot 10^{-4}$	$2.61 \cdot 10^{-7}$	0.0261	—	422	—
Нефелин неизменный	Сахарюкский массив	3.23	$6.84 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-6}$	0.310	2620	—	—
Нефелин (изменная фракция)	То же	3.29	$8.97 \cdot 10^{-4}$	$1.60 \cdot 10^{-6}$	0.398	2980	—	—

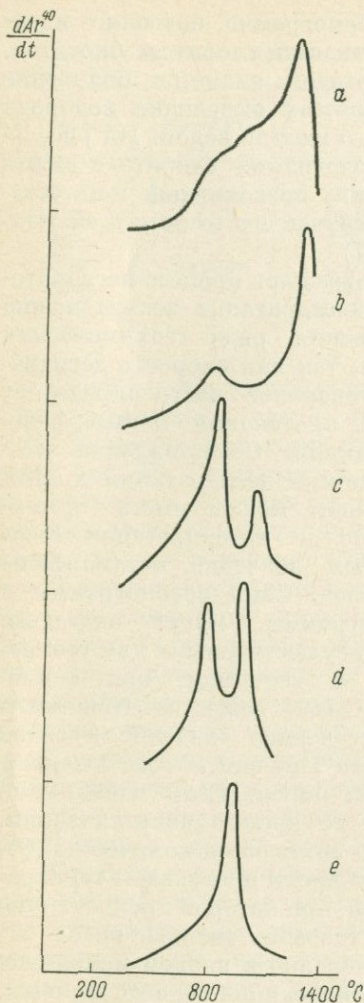


Рис. 52. Зависимость скорости выделения радиогенного Ar от температуры образца (метод динамического отжига).

a — нефелин «Приазовье»; *b* — нефелин «Ковдор»; *c* — канкринит «Ковдор»; *d* — канкринит «Приазовье»; *e* — порода массива Сахарюковки.

ного аргона (~116 000 кал./моль), а также отсутствие избыточного Ar⁴⁰ свидетельствует о возможности их применения в геологической практике. Однако всегда следует обращать внимание на чистоту отбора нефелиновой фракции в связи с возможным содержанием избыточного аргона в канкрините. Контроль за чистотой отбора целесообразно проводить методом динамического отжига, особенно в случаях тесного взаимного прорастания двух минералов. Для минералов с низким содержанием К, таких как пироксен, оливин и др., чистота отбора

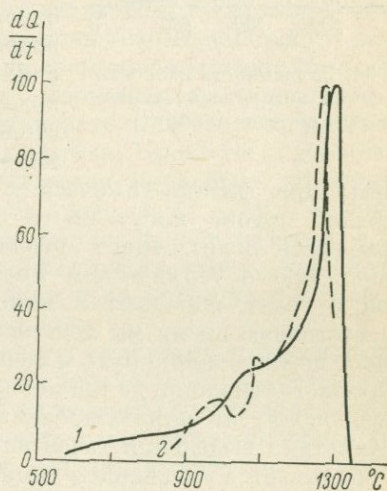


Рис. 53. Аргонграмма пироксена с редкими зернами биотита.

1 — $\alpha = 20$ град./мин.; 2 — $\alpha = 5$ град./мин.

фракции особенно существенна из-за возможности искажения возраста за счет примеси минерала, богатого калием, например слюды. На рис. 53 приведена аргонграмма пироксена с редкими зернами биотита. На кривой кинетики выделения аргона отчетливо видны два первых максимума, характерных для биотита. Таким

образом, аргонограмма, аналогично термограмме, позволяет идентифицировать минерал. Для идентификации хлоритов, биотитов, амфиболов более чувствительным методом является получение водородограммы, основанной на процессах выделения водорода в результате окисления двухвалентного железа водой. На рис. 54 в качестве примера приведена водородограмма хлорита с двумя характерными максимумами выделения, позволившая нам установить присутствие этого минерала в случае его тесного прорастания кордиеритом (Герлинг и др., 1967).

Выделение водорода по существу отражает процесс дегидратации минералов. Оценка параметров дегидратации весьма важна

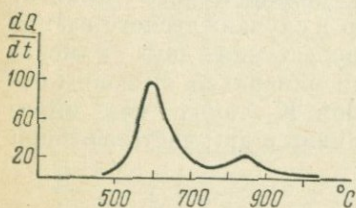


Рис. 54. Зависимость скорости выделения водорода от температуры образца (хлорит).

для решения ряда геохимических вопросов, так как скорость дегидратации минералов часто определяет скорость протекания метаморфических реакций. Сопоставление данных кинетики дегидратации и аргоновыделения может иметь прямое отношение к интерпретации К/Аг возрастных значений метаморфических пород. Сами аргонограммы и водородограммы могут оказаться столь же существенными для геохронологии и геохимии, как термо-

граммы при физико-химических анализах вещества. Константы диффузии аргона могут иметь существенное значение в связи с проблемой «избыточного аргона», так как они всегда содержат информацию о термическом прошлом пород. Если избыточный аргон и гелий попадают в минерал во время кристаллизации, то в настоящее время мы измеряем то оставшееся количество (Q), которое не успело покинуть минерал за время прогрева от температуры кристаллизации, до той пороговой, при которой прекращается всякая диффузия окклюдированных газов из минералов.

Кинетика выделения газов из минералов в первом приближении описывается уравнением химической реакции первого порядка. Интегрирование уравнения (69) приводит к следующей зависимости:

$$Q_t = Q_0 e^{-Ct} e^{-E/RT}. \quad (69)$$

Уравнение (69) позволяет проводить расчеты сохранности как He^4 , так и Ar^{40} при различных температурах прогрева в минералах.

В табл. 20 приведены экспериментальные величины энергий активации (E) и частотных факторов (C) для выделения He^4 и Ar^{40} из бериллов и кордиеритов, минералов с аномально высоким содержанием импрегнированного аргона (Морозова и др., 1969).

Энергии активации выделения He^4 и Ar^{40} из бериллов и кордиеритов

№ образца	Минерал	E_{He^4}	C_{He^4}	$E_{\text{Ar}^{40}}$	$C_{\text{Ar}^{40}}$
20726	Кордиерит	22000	$1.45 \cdot 10^5$	59200	$2.51 \cdot 10^9$
3397	»	26200	$4.65 \cdot 10^6$	48000	$3.55 \cdot 10^7$
2421	»	34700	$7.4 \cdot 10^8$	40600	$2.63 \cdot 10^6$
5058	Берилл	19500	$3.71 \cdot 10^3$	45500	$2.51 \cdot 10^6$
14	»	29100	$5.37 \cdot 10^4$	49100	$3.72 \cdot 10^6$
75	»	51600	$9.12 \cdot 10^8$	56900	$7.1 \cdot 10^7$

Знание диффузионных параметров позволяет рассчитать, согласно уравнению, время, необходимое для потери кордиеритами 99% импрегнированного газа. Сказанное иллюстрируется кривыми рис. 55. Оказывается, что уже при 400°C гелий удаляется из кордиерита за время от нескольких часов до сотен лет в зависимости от E и C . В таком случае захваченный газ может сохраниться только в условиях его повышенного парциального давления в окружающей среде в течение времени остывания по крайней мере до комнатной температуры. Сопоставимые количества избыточного гелия должны присутствовать в других сосуществующих минералах, что часто не наблюдается. Кроме того, в условиях метаморфизма, при которых образуется кордиерит, происходит удаление водяных паров и других газов, т. е. трудно предположить неизменную концентрацию гелия в окружающей среде. Таким образом, исходя из приведенных диффузионных параметров, трудно объяснить сохранность гелия в кордиеритах в случае его внедрения в момент кристаллизации.

Перейдем к рассмотрению кинетики выделения аргона из бериллов. На рис. 56 различаются две области выделения аргона. Энергию активации выделения аргона из второго состояния определить не удалось из-за близости температуры максимума скорости выделения к температуре плавления. Однако выделение $2/3$ высокотемпературного аргона связано безусловно с высоким значением энергии активации выделения, которая могла обеспечить его сохранность в течение геологического времени. С этой точки зрения диффузионные константы аргона не противоречат импрегнационной теории. Однако при таком механизме проникновения аргона в естественные бериллы большое количество легко выделяющегося аргона находилось бы в каналах кристаллической структуры, что и наблюдается для берилла, насыщенного аргоном в лабораторных условиях (рис. 57). На рис. 57 приведены кривые кинетики выделения аргона из естественного берилла и берилла, насыщенного аргоном, при парциальном давлении 100 атм. и температуре 1000°C (Герлинг и др., 1965). Отсутствие низкотемпературной

области выделения в природном берилле указывает на то, что содержание избыточного аргона в каналах минерала ничтожно мало.

Отсутствие аналогии между сопоставленными кривыми не свидетельствует в пользу теории импрегнирования. Следует отметить, что и проведение аналогии в данном случае не совсем правомерно,

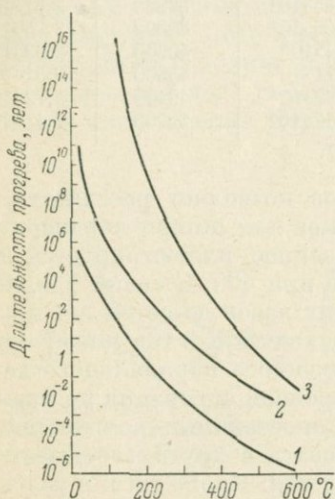


Рис. 55. Зависимость длительности прогрева от температуры в случае 99% потери гелия кордиеритами.

1 — $E=22\ 000$ кал./моль, $C=1.45 \cdot 10^5$; 2 — $E=29\ 000$ кал./моль, $C=3.57 \cdot 10^4$;
3 — $E=51\ 600$ кал./моль, $C=9.12 \cdot 10^8$.

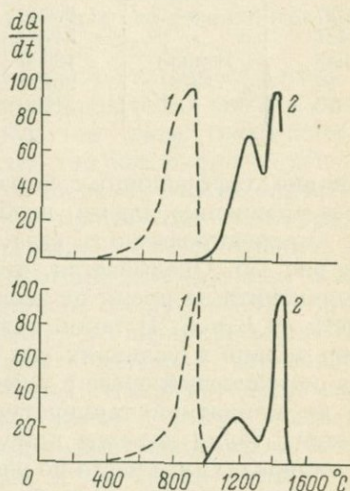


Рис. 56. Кривые скорости выделения Ar и He из бериллов.

1 — кинетика выделения He; 2 — кинетика выделения Ar.

поскольку сравниваются процессы захвата аргона уже сформированными кристаллами берилла и импрегнация в процессе кристаллизации.

Естественно, что импрегнация в различных условиях приводит к заполнению различных энергетических уровней решетки (более глубоких при захвате во время кристаллизации и низкоэнергетических при захвате уже существующим кристаллом). В качестве иллюстрации ниже приводятся аргонограммы пироксенов различного прохождения, содержащих избыточный аргон. Высокотемпературное выделение избыточного аргона можно связать с импрегнацией в момент кристаллизации. Возраст приведенного пироксена $6500 \cdot 10^6$ лет превосходит общепринятый возраст Земли, так что существование избыточного аргона не вызывает сомнений. Энергия активации, равная 200 ккал./моль, достаточно высока

для обеспечения сохранности захваченного аргона в течение геологического времени (рис. 58).

Выделение избыточного аргона из другого пироксенита (ксенолит в Мончегорском плутоне) происходит при более низкой температуре. Можно предположить захват аргона уже сформированным пироксеном в какой-то момент его геологического прошлого. Изучение диффузионных параметров газов, искусственно и естественно импрегнированных, расширяет наши скудные знания о процессах внедрения инертных газов в решетки кристаллов,

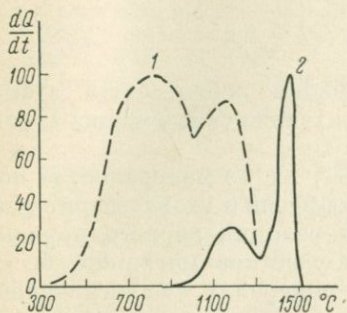


Рис. 57. Зависимость скорости выделения Ar из бериллов от температуры.

1 — берилл, насыщенный Ar при 1050° С, $P_{Ar} = 100$ атм.; 2 — естественный берилл.

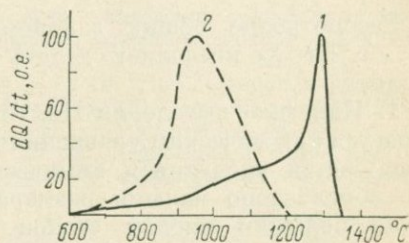


Рис. 58. Зависимость скорости выделения Ar из пироксенов различного генезиса.

1 — пироксен из метаморфической породы; 2 — пироксен ксенолита Мончегорского плутона.

явлениях, которые сегодня определяют предел датирования молодых пород K/Ar методом. Возможное присутствие избыточных He^4 и Ar^{40} в породах зависит от условий кристаллизации, скорости охлаждения и значений диффузионных параметров процесса дегазации. Изучение отношения He^4/Ar^{40} в минералах с учетом потерь этих изотопов может помочь восстановить состав летучей фазы при минералообразовании. В связи с этим изучение миграции избыточных изотопов He^4 и Ar^{40} интересно с точки зрения петрогенезиса и геохимии инертных газов. Проблема подвижности изотопов инертных газов в кристаллах весьма актуальна и в свете многих современных вопросов космохимических знаний. Многие факты аномального изотопного состава инертных газов в космических и земных объектах не могут быть объединены рамками одной строгой теории происхождения Вселенной в интервале от нуклеосинтеза до наших дней без учета данных о миграции атомов редких газов в конденсированных фазах.

Наконец, изучение перемещения атомов редких газов в минералах безусловно представляет интерес с точки зрения тех обла-

стей физики и химии твердого состояния, в основе которых лежит учение о дефектах реальных кристаллов.

Экспериментальные данные по температурному отжигу He, Ag, Xe, Kr способствуют исследованию явлений, обусловленных локальным движением атомов, т. е. изучению динамики кристаллической решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение общих закономерностей перемещений атомов He, Ag, Kr, Xe позволяет сделать следующие самые общие заключения.

1. Кинетика выделения He, Ag, Kr, Xe из минералов не подчиняется классическим уравнениям диффузии и удовлетворительно описывается уравнением химической реакции первого порядка. Это обусловлено малыми размерами участков миграции, бесконечно большим числом стоков в минералах, малоскачковым механизмом перемещения.

2. Сложный характер кинетических кривых объясняется существованием спектров энергий активации отжига атомов редких газов по аналогии с выявленными в физике твердого тела спектрами энергий активаций отжига дефектов, образованных в кристаллах под действием корпускулярного или электромагнитного облучения. Кинетика отжига Xe, Kr, Ag, He аналогична кинетике отжига дефектов.

3. С точки зрения геохронологических и геохимических проблем разработанные методы определения параметров диффузии атомов He, Ag, Kr, Xe, а также выбранные модели перемещения позволяют начать переход к количественной интерпретации заниженных U/He, K/Ag, U/Xe, Kr значений возраста.

Перечисленные дискордантные отношения — источник ценной информации о термическом прошлом геологических объектов, так как допускают вычисление параметров, определяющих природу метаморфических явлений — продолжительности и температуры наложенного воздействия.

Пространственно ограниченные зоны контактного метаморфизма с простыми моделями тепловых потоков представляются особо перспективными в качестве первого этапа исследований для последующего перехода к описанию процессов регионального метаморфизма.

В заключение, авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Э. К. Герлинга и Ю. А. Шуколюкова за постоянное руководство в работе и ценные советы при написании монографии.

- мбарцумян Ц. Л., Басалова Г. И., Георгиевская С. А., Назаренко Н. Г., Ходжаева Р. П. Термические исследования урановых и ураносодержащих минералов. Госатомиздат, М. (1961).
- мирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. Сохранность радиогенного Ar в горных породах. Махачкала, Дагестанский филиал АН СССР (1958).
- мирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. Диффузия радиогенного аргона в полевых шпатах. ДАН СССР, 125 (1959а).
- мирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Вороновский С. Н. Диффузия радиогенного аргона в силвинах. ДАН СССР, 126 (1959б).
- шкинадзе Г. Ш. Изучение кинетики выделения радиогенных газов при термическом отжиге ураносодержащих минералов. Геохимия, № 12 (1969).
- рандт С. Б., Вороновский С. Н. Дегидратация и диффузия радиогенного аргона в слюдах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1964).
- рандт С. Б., Смирнов В. Н., Липидев И. Л., Волкова Н. В., Коваленко В. И. Радиогенный аргон как геохимический индикатор гидротермальной стабильности некоторых минералов. Геохимия, № 8 (1967).
- урксер Е. С., Котловская Ф. И. Опыт определения возраста горных пород по амфиболом. Докл. АН УССР, № 12 (1961).
- ерлинг Э. К. Формы нахождения гелия в минералах и миграция гелия в них. Докт. дисс., РИАН (1939).
- ерлинг Э. К. Теплота диффузии гелия как критерий пригодности минералов для определения возраста по гелиевому методу. Труды Радиевого инст. им. В. Г. Хлопина АН СССР, т. 5, вып. 2 (1957).
- ерлинг Э. К. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. Изд. АН СССР, М.—Л. (1961).
- ерлинг Э. К., Ермолин Г. М., Барановская Н. В., Титов Н. Е. Применение K -радиоактивности ядра K^{40} для определения возраста K/Ar методом. ДАН СССР, 86 (1952).
- ерлинг Э. К., Кольцова Т. В., Яковлева С. С. Сравнительное изучение возраста слюд, амфиболов и пироксенов аргоновым методом. Геология и геохронология. Тр. Лаб. геологии докембрия АН СССР, вып. 19, изд. «Наука», М.—Л. (1964).
- ерлинг Э. К., Кольцова Т. В., Петров Б. В., Зульф리카рова З. К. Исследование пригодности амфиболов для определения абсолютного возраста пород K/Ar методом. Геохимия, № 2 (1965).
- ерлинг Э. К., Левский Л. К., Морозова И. М. К вопросу о диффузии радиогенного аргона из минералов. Геохимия, № 6 (1963).
- ерлинг Э. К., Морозова И. М. Определение энергии активности выделения аргона из слюд. Геохимия, № 4 (1957).
- ерлинг Э. К., Морозова И. М. Изучение кинетики выделения аргона из микроклин-пертита. Геохимия, № 7 (1958).
- ерлинг Э. К., Морозова И. М. Спектры значений энергии активации выделения гелия и аргона из минералов. Геохимия, № 12 (1962).
- ерлинг Э. К., Морозова И. М., Курбатов В. В. О сохранности радиогенного аргона в измельченных калийсодержащих минералах. Геохимия, № 1 (1961).
- ерлинг Э. К., Морозова И. М. Современное состояние методов определения возраста, основанных на радиоактивном распаде. Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Изд. «Наука», Л. (1968).

стей физики и химии твердого состояния, в основе которых лежит учение о дефектах реальных кристаллов.

Экспериментальные данные по температурному отжигу He, Ar, Xe, Kr способствуют исследованию явлений, обусловленных локальным движением атомов, т. е. изучению динамики кристаллической решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение общих закономерностей перемещений атомов He, Ar, Kr, Xe позволяет сделать следующие самые общие заключения.

1. Кинетика выделения He, Ar, Kr, Xe из минералов не подчиняется классическим уравнениям диффузии и удовлетворительно описывается уравнением химической реакции первого порядка. Это обусловлено малыми размерами участков миграции, бесконечно большим числом стоков в минералах, малоскачковым механизмом перемещения.

2. Сложный характер кинетических кривых объясняется существованием спектров энергий активации отжига атомов редких газов по аналогии с выявленными в физике твердого тела спектрами энергий активаций отжига дефектов, образованных в кристаллах под действием корпускулярного или электромагнитного облучения. Кинетика отжига Xe, Kr, Ar, He аналогична кинетике отжига дефектов.

3. С точки зрения геохронологических и геохимических проблем разработанные методы определения параметров диффузии атомов He, Ar, Kr, Xe, а также выбранные модели перемещения позволяют начать переход к количественной интерпретации заниженных U/He , K/Ar , U/Xe , Kr значений возраста.

Перечисленные дискордантные отношения — источник ценной информации о термическом прошлом геологических объектов, так как допускают вычисление параметров, определяющих природу метаморфических явлений — продолжительности и температуры наложенного воздействия.

Пространственно ограниченные зоны контактного метаморфизма с простыми моделями тепловых потоков представляются особо перспективными в качестве первого этапа исследований для последующего перехода к описанию процессов регионального метаморфизма.

В заключение, авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Э. К. Герлинга и Ю. А. Шуколюкова за постоянное руководство в работе и ценные советы при написании монографии.

- Амбарцумян Ц. Л., Басалова Г. И., Георгиевская С. А., Назаренко Н. Г., Ходжаева Р. П. Термические исследования урановых и ураносодержащих минералов. Госатомиздат, М. (1961).
- Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. Сохранность радиогенного Ar в горных породах. Махачкала, Дагестанский филиал АН СССР (1958).
- Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. Диффузия радиогенного аргона в полевых шпатах. ДАН СССР, 125 (1959а).
- Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Вороновский С. Н. Диффузия радиогенного аргона в силвинах. ДАН СССР, 126 (1959б).
- Ашкинадзе Г. Ш. Изучение кинетики выделения радиогенных газов при термическом отжиге ураносодержащих минералов. Геохимия, № 12 (1969).
- Брандт С. Б., Вороновский С. Н. Дегидратация и диффузия радиогенного аргона в слюдах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1964).
- Брандт С. Б., Смирнов В. Н., Лапидев И. Л., Волкова Н. В., Коваленко В. И. Радиогенный аргон как геохимический индикатор гидротермальной стабильности некоторых минералов. Геохимия, № 8 (1967).
- Бурксер Е. С., Котловская Ф. И. Опыт определения возраста горных пород по амфиболам. Докл. АН УССР, № 12 (1961).
- Герлинг Э. К. Формы нахождения гелия в минералах и миграция гелия в них. Докт. дисс., РИАН (1939).
- Герлинг Э. К. Теплота диффузии гелия как критерий пригодности минералов для определения возраста по гелиевому методу. Труды Радиового инст. им. В. Г. Хлопина АН СССР, т. 5, вып. 2 (1957).
- Герлинг Э. К. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. Изд. АН СССР, М.—Л. (1961).
- Герлинг Э. К., Ермолин Г. М., Барановская Н. В., Титов Н. Е. Применение K-радиоактивности ядра K⁴⁰ для определения возраста K/Ar методом. ДАН СССР, 86 (1952).
- Герлинг Э. К., Кольцова Т. В., Яковлева С. С. Сравнительное изучение возраста слюд, амфиболов и пироксенов аргоновым методом. Геология и геохронология. Тр. Лаб. геологии докембрия АН СССР, вып. 19, изд. «Наука», М.—Л. (1964).
- Герлинг Э. К., Кольцова Т. В., Петров Б. В., Зулфикарова З. К. Исследование пригодности амфиболов для определения абсолютного возраста пород K/Ar методом. Геохимия, № 2 (1965).
- Герлинг Э. К., Левский Л. К., Морозова И. М. К вопросу о диффузии радиогенного аргона из минералов. Геохимия, № 6 (1963).
- Герлинг Э. К., Морозова И. М. Определение энергии активности выделения аргона из слюд. Геохимия, № 4 (1957).
- Герлинг Э. К., Морозова И. М. Изучение кинетики выделения аргона из микроклин-пертита. Геохимия, № 7 (1958).
- Герлинг Э. К., Морозова И. М. Спектры значений энергии активации выделения гелия и аргона из минералов. Геохимия, № 12 (1962).
- Герлинг Э. К., Морозова И. М., Курбатов В. В. О сохранности радиогенного аргона в измельченных калийсодержащих минералах. Геохимия, № 1 (1961).
- Герлинг Э. К., Морозова И. М. Современное состояние методов определения возраста, основанных на радиоактивном распаде. Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Изд. «Наука», Л. (1968).

- Герлинг Э. К., Морозова И. М., Сиринцсон В. Д. О природе избыточного аргона в некоторых минералах. Международный геол. конгресс, 23 сессия. Доклады советских геологов. Проблемы 6 и 13а, изд. «Наука», М. (1968).
- Герлинг Э. К., Морозова И. М., Сиринцсон В. Д. О применении нефелина в К/Аг геохронологии. Геохимия, № 12 (1969).
- Герлинг Э. К., Морозова И. М., Шуколюков Ю. А., Масленников В. А., Левченко О. А., Матвеева И. И., Васильковский Д. П. Об избыточном содержании Ar^{40} в хлорите. Геохимия, № 10 (1967).
- Герлинг Э. К., Пушкарев Ю. Д., Котов Н. В. Поведение некоторых металлов при нагревании в условиях повышенного давления аргона. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1965).
- Герлинг Э. К., Шуколюков Ю. А. Накопление изотопа Ar^{38} в урановых минералах. Геохимия, № 7 (1959).
- Герлинг Э. К., Яценко М. Л., Ермолин Г. М., Баркан В. Г. Аргонный метод определения возраста и его применение. Тр. III сессии Ком. по определению абсолютного возраста геол. формаций. Изд. АН СССР, М. (1955).
- Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. ГИФМЛ, М. (1960).
- Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. Изд. «Мир», М. (1966).
- Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. ИИЛ, М. (1960).
- Жиров К. К., Кравченко М. П., Платоненков А. Г. Избыточный аргон в нефелине. Геохимия, № 3 (1968).
- Зейц Ф. Современная теория твердого тела. Гостехиздат, М.—Л., (1949).
- Карпинская Т. Б., Шанин Л. Л., Борисевич И. В. Искусственное внедрение аргона в слюду, оливин, пироксен. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1965).
- Кичин Г. Н., Пиз Р. С. Смещения атомов в твердых телах под действием облучения. УФН, т. 60 (1956).
- Ластман Б. Радиационные явления в двуокиси урана. Атомиздат, М. (1964).
- Левский Л. К. Диффузия гелия из каменных метеоритов. Геохимия, № 6 (1963).
- Левский Л. К. Возраст и термическая история каменных метеоритов и минералов. Геохимия, № 7 (1964).
- Левский Л. К., Апруб С. В. Диффузия гелия, неона и аргона из метеоритов. Геохимия, № 10 (1970).
- Левский Л. К., Апруб С. В. Влияние степени дисперсности на характер выделения радиогенного Аг из метеоритов. Геохимия, № 7 (1970).
- Лыков А. В. Теория теплопроводности. Техтеоретиздат, М. (1952).
- Морозова И. М., Герлинг Э. К., Сиринцсон В. Д. Диффузия инертных газов из бериллов и кордиеритов в связи с проблемой избыточного аргона. Геохимия, № 10 (1969).
- Мурбат С. Соотношения изотопов. В кн.: Природа метаморфизма, изд. «Мир», М. (1967).
- Мурин А. Н., Баиасевич С. Н., Морозова И. М. К вопросу о диффузии радиогенных газов из минералов. Геохимия, № 10 (1962).
- Новиков И. И. Дефекты кристаллической решетки металлов. Изд. «Металлургия», М. (1968).
- Полева Н. И., Казаков М. А., Мурин Г. А. Глаукоциты — индикаторы геологического времени. Геохимия, № 1 (1960).
- Полканов А. А., Герлинг Э. К. Геохронология и геологическая эволюция Балтийского щита и его складчатого обрамления.

Тр. Лаб. геологии докембрия АН СССР. Вопросы геохронологии и геологии, вып. 12 (1961).

Рубинштейн М. М., Чиквадзе Б. Г., Хуцаидзе А. Л., Гельман О. Я. Применение глауконита для определения абсолютного возраста осадочных пород К/Аг методом. Изв. АН СССР, сер. геол., № 12 (1959).

Сардаров С. С. Сохранность радиогенного аргона в микроклинах. Геохимия, № 3 (1957).

Справочник химика, т. 1. Изд. «Химия», М.—Л. (1962).

Стародубцев С. В., Кив А. Е. О роли низкоэнергетического излучения в радиационном дефектообразовании. Сб. «Радиационная физика неметаллических кристаллов». Изд. «Наукова думка», Киев (1967).

Френкель Я. И. Теория твердых и жидких тел. Гостехоретиздат, М. (1934).

Харлей Патрик М. Гелиевый метод определения возраста, распространенность и миграция гелия в породах. Сб. «Ядерная геология», ИИЛ, М. (1956).

Хлопий В. Г., Герлинг Э. К. Новые данные в геохимии инертных или благородных газов. ДАН СССР, № 2 (1948).

Цветков А. И., Вальяшина Е. П. О гидратации и окислении слюд. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1956).

Чердынцев В. В., Козак Л. В. О происхождении избыточного гелия в некоторых минералах. ДАН СССР, нов. сер., т. 69, № 6 (1949).

Шаини Л. Я., Кононова В. А., Иванов И. Б. О применении нефелина в К/Аг геохронологии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1965).

Шестаков Г. И. К вопросу о диффузионной потере свинца радиоактивным минералом. Геохимия, № 9 (1969).

Шуколюков Ю. А. Спонтанное деление урана в минералах. Автореф. канд. дисс., Л. (1959).

Шуколюков Ю. А., Ашкинадзе Г. Ш. Комплексное изучение миграции гелия, аргона, ксенона и криптона в некоторых минералах. Геохимия, № 10 (1967).

Шуколюков Ю. А., Ашкинадзе Г. Ш. Определение газообразных продуктов деления методом изотопного разбавления. Атомная энергия, т. 26, вып. 3 (1969).

Шуколюков Ю. А., Левский Л. К. Методика определений микроколичеств ксенона. ЖАХ, № 9 (1964).

Шуколюков Ю. А., Миркина С. Л. Определение возраста монацитов уран-ксеноновым методом. Геохимия, № 7 (1963).

Шуколюков Ю. А., Толстухин И. Н. Изотопы криптона в радиоактивных минералах. Геохимия, № 9 (1965).

Шуколюков Ю. А., Толстухин И. Н. Радиогенные изотопы криптона и ксенона в уранинитах Северной Карелии. Геохимия, № 10 (1966).

Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. Изд. «Металлургия», М. (1966).

Amirkhanoff K. I., Brandt S. B., Bartnitsky E. N. Radiogenic argon in minerals and its migration. Ann. N. Y. Acad. Sci., v. 91, Art 2 (1961).

Baadsgaard H., Lipson I., Folinsbee R. E. The leakage of radiogenic argon from sanidine. Geochim. Cosmochim. Acta, 25 (1961).

Batler W. A., Jeffery P. M., Reynolds I. H. Isotopic variations in terrestrial xenon. J. Geophys. Res., 1 (1963).

Brinkman J. A. On The Nature of Radiation Damage in Metals. J. Appl. Phys., v. 25 (1954).

Carroll R. M. Fission-Product Release from Fuels. Nuclear Safety, v. 7, 1 (1965).

- Carrol R. M., Sisman O. In-pile Fission-Gas Release from Fine-Grain UO_2 . *J. Nucl. Mat.*, v. 7, 4 (1965a).
- Carrol R. M., Sisman O. In-Pile Fission-Gas from Single-Crystal UO_2 . *Nucl. Sci. Engng*, v. 2 (1965b).
- Carslow H. S., Jaeger J. C. *Conduction of heat in solids* (2nd Ed.). Oxford, Clarendon Press (1959).
- Chute I. H. Fission fragment damage in some ceramic oxides. *J. Nucl. Mater.*, v. 21, 1 (1967).
- Crank I. *Mathematics of diffusion*. N. Y. Oxford Univ. Press—London (1956).
- Crawford I. H., Wittels M. C. Review of Investigation of Radiation Effects in Covalent and Ionic Crystals. *Proc. of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations*, v. 7, p. 654, paper 753 (1956).
- Curtis G. H. a. Reynolds I. H. Notes on the potassium-argon dating of sedimentary rocks. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 69 (1958).
- Damon P. E., Kulp I. L. Excess helium and argon in beryl. *Amer. Mineralogist*, v. 43, 5—6 (1958).
- Damon P. E., Laughlin A. W., Percious J. K. Problem of excess argon-40 in volcanic rocks. *Radioactive Dating and Methods of Lowlevel Counting*. International Atomic Energy Agency, Vienna (1967).
- De Bruin H. J., Kairaitis D. A New Model for Gas Release from Irradiated Ceramics. *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, v. 9, 1 (1966).
- Elleman T. S., Fex G. H., Mears L. D. Influence of Defects on Rare-Gas Diffusion in Solids. *J. Nucl. Mater.*, v. 30, 1—2 (1969).
- Eshelby J. D. Distortion of a Crystal by Imperfection. *Appl. Phys.*, v. 25 (1954).
- Everden J. F., Curtis G. H., Kistler R. W., Obradorich J. Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite. *Amer. J. Sci.*, 258B (1960).
- Fechtig H., Gentner W., Zähringere J. Argonbestimmungen an Kalium-mineralien-VII. Diffusionsverluste von Argon in Mineralien und ihre Auswirkung auf die Kalium-Argon-Alterbestimmung. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19 (1960).
- Fechtig H., Gentner W., Kalbitzer S. Argonbestimmungen an Kaliummineralien-IX. Messungen zu den verschiedenen Arten der Argondiffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25 (1961).
- Fechtig H., Kalbitzer S. The Diffusion of Argon in Potassium-bearing Solids. Chapter in book: *Potassium Argon Dating*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1966).
- Felix F. W., Lagerwall Y. T. Rare Gas Diffusion in Alkaline-Earth Fluorides. *Phys. State Solid*, v. 33, N 1 (1969).
- Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. Solid-State Track Detectors. Applications to Nuclear Science and Geophysics. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, v. 15 (1965).
- Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M., Maurette M. Origins of Fossil Charged-Particle Tracks in Meteorites. *J. Geophys. Res.*, v. 72, 1 (1967).
- Frechen J., Lippolt H. J. Kalium-Argon Daten zum Alter des Laacher Vulkanismus, der Rheinterrassen in der Eiszeiten. *Eiszeitalter u. Gegenwart*, 16, 5 (1965).
- Frigerio G., Geverini T. Irradiation Dose and Xenon Diffusion in UO_2 . *J. of Nucl. Mater.*, v. 16 (1965).
- Gentner W., Goebel K., Präg R. Argonbestimmungen an Kaliummineralien-III: Vergleichende Messungen nach der Kalium-Argon und Uran-Helium-Methode. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5 (1954a).
- Gentner W., Trendelenburg E. A. Experimentelle Untersuchungen über die Diffusion von Helium in Steinsalzen und Sylvinen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6 (1954b).

- Gentner W., Klay W. Argonbestimmungen an Kaliummineralien-IV. Die Frage der Argonverluste in Kalifeldspaten und Glimmermineralien. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12 (1957).
- Gentner W., Präg R., Smits F. Argonbestimmungen an Kaliummineralien-II. Das Alter eines Kalilagers im unteren Oligozän. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4 (1953a).
- Gentner W., Präg R., Smits F. Alterbestimmungen nach der Kalium Argonmethode unter Berücksichtigung der Diffusion des Argons. *Z. Naturforsch.*, 8a (1953b).
- Gerling E. K., Morozova I. M., Kurbatov V. V. The retentivity of radiogenic argon in ground micas. *Ann. New York Acad. of Sci.*, v. 91, Art. 2 (1961).
- Glasstone S., Laidler K. I., Eyring H. The theory of rate processes. Mc Grow Hill Book Co., N. Y. (1941).
- Glyde H. R., Mayne K. I. Helium and argon diffusion in magnesium. *Philos. Mag.*, v. 12, 119 (1965).
- Goland A. N., Paskin I. Model for Fission-Fragment Damage in Thin Polycrystalline Metal Films. *J. Appl. Phys.*, v. 35 (1964).
- Golyanov V. M., Pravdyuk W. F. Behavior of Nuclear Fuel under Irradiation, Presented at the Third United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Paper A (Conf. 28), P/155, Geneva (1964).
- Hansen G. H., Gast P. W. Kinetic studies in contact metamorphic zones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 31, 7 (1967).
- Hart S. R. The use of Hornblendes and Pyroxens for K-Ar dating. *J. Geophys. Res.*, v. 66, 9 (1961).
- Hart S. R. The petrology and isotopic mineral age relations of a contact zone in the front Range Colorado. *J. Geol.*, v. 72, 5 (1964).
- Hart S. R., Dodd R. T. Excess radiogenic argon in pyroxens. *J. Geophys. Res.*, 67 (1962).
- Hurley P. M., Hughes H., Pinson W. H., Fairbairn H. W. Radiogenic argon-strontium parameters in biotite at low temperatures obtained from Alpine Fault uplift in New Zealand. *Geochim., Cosmochim. Acta*, 26, 67 (1962).
- Jones G. O. Glass. Methuen and Co., London (1956).
- Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases. Acad. Press, New York (1952).
- Kalbitzer S. Experimente zur Edelgasdiffusion in Alkalihalogenid-Einkristallen. *Z. Naturforsch.*, 17a (1962).
- Kalbitzer S. The application of the linear heating technique to the diffusion of rare gases in solids. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 3, 4 (1967).
- Linder R., Matzke H. J. Diffusion of Radioactive Noble Gases in Uranium Oxides and Uranium Monocarbide. *Z. Naturforsch.*, 14A (1959).
- MacEwan H. J., Morel P. A. Migration of Xenon through a UO₂ Matrix Containing Trapping Sites. *Nucl. Appl.*, v. 2 (1966).
- Macintyre B. M., Derek Y., Cittens I. Argon retentivity of nephelines. *Nature*, v. 209, 5029 (1966).
- MacKenzie R. C., Milne A. A. The effect of grinding on micas. *The Mineralog. Mag. and Journ. of the Mineralog. Soc.*, 30, 222 (1953).
- Matzke H. J. Diffusion in doped UO₂. *Nucl. Appl.*, v. 2, 1 (1966).
- Matzke H. J. On the Stabilization of Radiation Damage by Rare Gas Atoms. *J. Nucl. Mater.*, v. 30, 1-2 (1969).
- Nicolaysen L. O. Solid diffusion in radioactive minerals and the measurement of absolute age. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11 (1957).
- Noddack W., Zeitler G. Über die Diffusion von Argon in Kalifeldspaten. *Z. Elektrochem.*, 60 (1956).

- Noggle T. S., Steigler I. O. Electron Microscope Observations of Fission Fragment Tracks in Thin Films of UO_2 . *J. Appl. Phys.*, v. 31, 12 (1960).
- Pabst A. The Metamict State. *Amer. Mineralogist*, v. 37, № 3 (1952).
- Primak W. Kinetics of Processes Distributed in Activation Energy. *Phys. Rev.*, v. 100 (1955).
- Primak W., Fuchs L. H., Day P. Radiation Damage in Insulators. *Phys. Rev.*, v. 92 (1953).
- Reynolds J. H. Comparative study of argon content and argon diffusion in mica and feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12 (1957).
- Reynolds M. B. Ar diffusion in glass, containing $K-CaO-SiO_2$. *J. Amer. Ceram. Soc.*, № 11 (1957).
- Richter A. H. K., Zimjen K. E. Messungen der Argon-Diffusion im KCl und KBr. *Z. Naturforsch.*, 20a (1965).
- Schmeling P., Schroerscharz R. Simultaneous diffusion of Ar and Kr in single crystal of KCl/RbCl. *Phys. State Solid*, v. 15, 1 (1966).
- Schreyer W., Yoder H. S., Jr. *Ann. Rept. Geophys. Lab., Carnegie Inst., Washington Year Book*, 59 (1960).
- Seitz F. On the Disordering of Solids by Action of Fast Massive Particles. *Disc. Faraday Soc.*, v. 5 (1949).
- Tilton G. R., Hart S. R. Geochronology. *Science*, 140, 3565 (1963).
- Vand V. A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum. *Proc. Phys. Soc. (London)*, A55 (1943).
- Varley I. H. A New Interpretation of Irradiation Induced Phenomena in Alkali Halides. *J. Nucl. Energy*, v. 1, 2 (1954).
- Vela P., Russel B. The Behavior of Helium Gas in Irradiated Copper-Boron Alloys. *J. Nucl. Mater.*, v. 19, 3 (1966).
- Wasserberg G. I. Argon-40, Potassium-40 Dating in Nuclear Geology. Ed. H. Faul. N. Y.: I. Wiley and Sons (1954).
- Wert C., Zener C. Interstitial Atomic Diffusion Coefficients. *Phys. Rev.*, 76 (1949).
- Westcot M. R. Loss of argon from biotite in thermal metamorphism. *Nature*, v. 210 (1966).
- Whapham A. D. Electron Microscope Observation of the Fission Gas Bubble Distribution in UO_2 . *Nucl. Appl.*, v. 2, 2 (1966).
- Whapham A. D., Makin M. I. Nature of Fission Fragment Tracks in Uranium Dioxide. *Philos. Mag.*, v. 7, 81 (1962).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие		3
Глава I. Законы диффузии		5
§ 1. Математические уравнения диффузии		5
§ 2. Дефекты реальных кристаллов		8
§ 3. Атомная теория диффузии		10
Глава II. Миграция атомов гелия и аргона в природных минералах		15
§ 1. Подвижность гелия и аргона в естественных минералах		15
§ 2. Особенности кинетики выделения атомов гелия и аргона из природных минералов		22
§ 3. Спектры значений энергий активации выделения гелия и аргона из минералов		35
Теория явления		36
Метод «темперинг»		43
Глава III. Миграция газообразных продуктов деления урана в минералах		48
§ 1. Сохранность ксенона и криптона в природных минералах		49
§ 2. Радиационные эффекты в кристаллических структурах		53
§ 3. Факторы, определяющие нестабильность структуры минералов при облучении		58
§ 4. Экспериментальные данные по изучению миграции газообразных продуктов деления в минералах		60
Урановые минералы		60
Ураносодержащие минералы		64
§ 5. Особенности миграции газов в радиационно-нарушенных структурах		72
Глава IV. Подвижность инертных газов в природных объектах и проблемы геохимии и геохронологии		83
§ 1. Проблема подвижности радиогенного аргона в связи с разработкой и внедрением K/Ar метода определения возраста		83
§ 2. Процессы миграции редких газов и термическая история минералов		92
§ 3. Использование модели миграции радиогенных газов при решении проблемы дискордантности возрастов по He/U, Kr/U Xe/U отношениям		96
§ 4. Перемещение атомов редких газов в связи с проблемой «избыточных» гелия и аргона в минералах		104
Заключение		114
Литература		115

74 коп.

86



издательство
«НАУКА»
Ленинградское
отделение