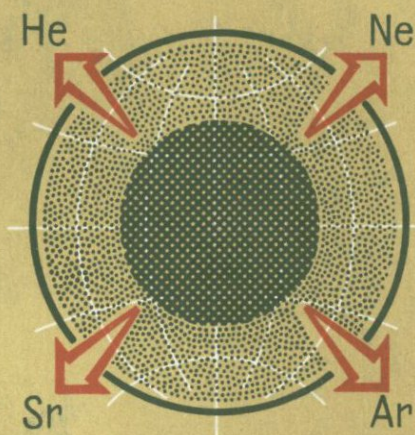


ГЕОХИМИЯ РАДИОГЕННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

7



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ
ДОКЕМБРИЯ

ГЕОХИМИЯ
РАДИОГЕННЫХ
И РАДИОАКТИВНЫХ
ИЗОТОПОВ

1408

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД 1974



Ответственные редакторы
Э.К. ГЕРЛИНГ, Ю.А. ШУКОЛЮКОВ

ГЕОХИМИЯ РАДИОГЕННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Утверждено к печати
ИНСТИТУТОМ ГЕОЛОГИИ
И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ АН СССР

Редактор издательства Л.А. Рейхерт
Художник Я.В. Таубвурцель
Технический редактор М.Э. Карлайтис
Корректор Э.Н. Липпа и Н.В. Лихарева

Сдано в производство и подписано к печати 22/У 1974 г.
Формат бумаги 60 x 90 1/16. Бумага № 1. Печ. л. 16 =
= 16 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 16,69. Изд. № 5499.
Тип. зак. № 1348 . М-25785. Тираж 1000 . Цена 1 р. 68 к.

Ленинградское отделение издательства „Наука“
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, д. 1

1-я тип. издательства „Наука“.
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

Г 20805-501
055(02)-74 543-74

© Издательство „Наука“, 1974

ПРЕДИСЛОВИЕ

Всеобъемлющее определение задач геохимии было дано А.Е. Ферсманом: геохимия изучает „а) количественное распространение и распределение химических элементов..., рассеяние и местную концентрацию; б) сочетание различных элементов... и их пространственное и хронологическое распространение при различных природных химических процессах; в) миграцию элементов и ее законы...; г) поведение элемента как в условиях земной коры вообще, так и при сочетании с другими элементами, в частности, в природной кристаллической постройке“. Одно из современных направлений геохимии – решение перечисленных проблем не на элементном, а на изотопном уровне. Переход геохимии на этот более высокий уровень позволяет получать такую информацию о поведении химических элементов и о природных процессах, которая прежде была недоступна исследователям.

В статьях настоящего сборника приводятся новые данные о количественном распространении и распределении изотопов He, Ar, Li, Ne, K, Rb, Sr, Ra в различных природных объектах. Но изотопный уровень исследований позволил пойти и дальше – решать вопросы происхождения и миграции указанных элементов в породах и минералах. Так, например, на основании изучения изотопного состава гелия и неона доказывается возможность поступления в настоящее время газов из мантии Земли. В результате исследования изотопного состава лития делается вывод о различии миграционных свойств разновидностей атомов этого элемента – изотопов – в некоторых реальных природных условиях. Масс-спектрометрическая термография природных минералов, как показывают данные соответствующей статьи сборника, оказывается перспективным методом изучения миграции изотопов аргона и других благородных газов в „природной кристаллической постройке“. На примере неона продемонстрирована существенная роль природных ядерных излучений в формировании изотопного состава элементов Земли.

Помимо изучения собственно геохимических свойств отдельных элементов изотопный уровень исследований позволяет решать и другие, не менее важные вопросы. Прежде всего, это происхождение и история вещества. Одна из статей сборника рассматривает проблему предельно широко: на основании изотопных исследований газов троилитовой фазы железных метеоритов обсуждается возможность захвата объектами формировавшейся солнечной системы неатомизированного вещества — гораздо более древнего, содержащего радиогенные гелий и аргон. В других статьях генетические вопросы рассматриваются в более ограниченных, но все еще достаточно широких масштабах — процессы эволюции системы кора-мантия, модели образования базальтовых магм и т.д. (индикатор $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Наконец, несколько статей посвящено применению соотношений Rb , K , ^{87}Sr в исследовании конкретных геологических объектов и процессов: основных пород из различных геотектонических районов и древнейших пород Кольского полуострова, поведения рубидия и стронция при процессах регионального метаморфизма и ультраметаморфизма и т.д.

Важное применение имеет геохимия изотопов в развитии теории и практики ядерной геохронологии. По существу, каждая из статей сборника так или иначе затрагивает геохронологические проблемы. Это и вопросы замкнутости минеральных систем, содержащих Ar , He , Ne , K , Rb , Sr , Ra , и механизм миграции радиоактивных (K , Rb , Ra) и радиогенных (Ar , He , Sr) изотопов, и формы нахождения атомов в кристаллической структуре (Ra , Ar , He , Ne).

Развитие геохимических исследований на современном уровне возможно только с применением высокочувствительной и точной методики. В Институте геологии и геохронологии докембрия АН СССР накоплен определенный опыт в этой области, и несколько статей сборника освещают этот опыт. Например, как показывают приведенные экспериментальные данные, метод пламенной фотометрии удалось развить до такого уровня, что возможно определение рубидия и калия с достаточно высокой точностью в любых породах Земли. Уникальными свойствами обладает новый у нас в стране рентгеноспектральный метод количественного определения малых концентраций рубидия и стронция в приложении к проблемам не только геохимии, но и геохронологии. Поскольку рубидий-стронциевый метод приобретает все большее значение как для геохронологии, так и для решения генетических проблем, несколько статей сборника содержат описание методов повышения точности и чувствительности масс-спектрометрического анализа рубидия и стронция.

Можно надеяться, что настоящий сборник статей будет полезен для геохимиков, геологов, радиологов, занимающихся геохимией как на элементном, так и на изотопном уровне и интересующихся проблемами геохронологии.

Ю.А. Шуклюков, Г.Ш. Ашкинадзе,
А.Б. Верховский, В.Б. Шариф-заде

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ НЕОНА

До последнего времени геохимия изотопов неона была изучена хуже геохимии изотопов всех других благородных газов — гелия, аргона, криптона, ксенона. Имелись лишь отрывочные сведения о вариациях изотопного состава этого благородного газа в некоторых природных объектах. Между тем изучение изотопно-геохимических особенностей неона обещает немало интересного как в общетеоретическом, так и в практическом отношении. Поэтому в последние годы значительно повысился интерес к геохимии изотопов неона, были выполнены новые исследования.

Задача этой статьи — обобщить современные данные о геохимии изотопов неона и наметить новые пути исследования этого благородного газа.

Изотопы неона на ранних этапах эволюции Земли. Так же как и все другие химические элементы Земли, неон прошел сложную историю, первый этап которой — синтез его атомных ядер. В соответствии с представлениями К.М. Хойенберга (Hohenberg, 1969) около $(8,0-8,8) \cdot 10^{10}$ лет тому назад в галактике произошел „большой взрыв“, в котором, по-видимому, образовалось 80-90% существующих ядер неона. Далее происходил „непрерывный“ в космологическом масштабе синтез ядер при вспышках „сверхновых“ звезд через каждые 200-300 лет. Не менее 8% ядер неона возникло в течение этого периода до момента примерно $4,7 \cdot 10^9$ лет назад, когда произошел добавочный локальный нуклеосинтез, при котором образовалось остальное количество атомных ядер неона. Атомы неона находились в межзвездном газо-пылевом облаке, давшем начало солнечной системе. Такой неон, называемый солнечным первичным

Таблица 1

Изотопный состав первичного неона (Шуколюков, Левский, 1972)

Неон	Ne^{21}/Ne^{20}	Ne^{22}/Ne^{20}	Ne^{21}/Ne^{22}
Солнечный (тип В)	0.00215	0.0712	0.03
Планетарный (тип А) . . .	0.00882	0.294	0.03

неоном типа В (табл. 1), присутствует на Солнце. Его удалось обнаружить в солнечном ветре в экспериментах Сервейор-3, Аполлон-11 и 12 (Bühler e. a. 1971); вместе с гелием ($He^4/He^{20}=295$) и другими газами неон выбрасывается Солнцем и распространяется в пространстве солнечной системы.

Кроме первичного солнечного неона типа В обнаружен неон и с несколько иной космической историей – планетарный неон, или неон типа А (табл. 1, 2-я строка).

Существуют разные представления о процессе формирования изотопного состава планетарных первичных благородных газов, в том числе и неона, соответственно разным гипотезам формирования солнечной планетарной системы. Некоторые исследователи исходят из предположения о низкой температуре первичного газо-пылевого облака, оказавшегося в окрестности молодого Солнца (Ringwood, 1966). Первичные благородные газы солнечного типа В были частично адсорбированы на поверхности твердых частиц нелетучих силикатов, железа, льда, углистых соединений. Из-за нестабильности газо-пылевого облака происходила аккреция – облако сконденсировалось в серию сгущений или планетизималей с диаметром до 100 км. При слипании частиц в космическом вакууме молекулы первичных благородных газов могли оказаться внутри твердых конгломератов или даже внутри кристаллической структуры, о чем свидетельствуют эксперименты по термическому выделению газов из метеоритов. Под действием электростатических полей могли образоваться ионы благородных газов, и, будучи ускорены, эти ионы могли внедряться в структуру твердых частиц (Neumann, Mazor, 1968).

Если придерживаться иных представлений о высокой температуре начального газо-пылевого облака, например 600 (Anders, 1968) или 2000°K (Turekian, Clark, 1969), то наряду с адсорбцией и электростатическим вбиванием ионов первичных благородных газов в твердые минеральные частицы следует учитывать и процесс более высокотемпературного поглощения газов, подобный техническому процессу криптонизации.

Описываемый начальный этап аккреции сопровождался резкой дифференциацией летучих и нелетучих элементов: значительная часть летучих элементов, в том числе и первичный неон, оказалась рассеянной в космосе, и это был первый и, вероятно, наиболее важный процесс химической дифференциации первичного вещества солнечной системы (Suess, 1965). Лишь небольшая доля первичного неона сохранилась в составе твердых космических тел, будучи адсорбированной или абсорбированной. Эта доля оказалась еще меньше, когда начался прогрев вещества солнечной системы. Источником тепла могли быть радиоактивные изотопы K^{40} , U^{235} , U^{238} , Th^{232} , Al^{26} , Be^{10} (Reeves, Andouze, 1968). Кроме того, выделялось „гравитационное тепло“, а также тепло, освобождавшееся при падении на центральные ядра аккреции более мелких тел и частиц [температура поверхности планет, бомбардируемых космическим веществом, могла повыситься до $1500^{\circ}C$ (Ringwood, 1966)].

Так или иначе, твердое вещество, содержавшее первичный неон в адсорбированном или абсорбированном состоянии, оказалось нагретым, и это неизбежно должно было вызвать улетучивание дополнительных количеств неона. Процесс потери газов мог бы приводить к фракционированию по массам как элементов, так и изотопов. Например, при десорбции, когда остается адсорбированной очень малая доля исходного газа, этот остаток обогащается тяжелым изотопом.

Так, в искусственных условиях при десорбции водорода с активированного угля в вакуум первые откачиваемые фракции представляют собой чистый изотоп H_2 , а последняя фракция — смесь из 94% HD и 6% D_2 (Peters, Lohmar, 1937). С помощью десорбции при $-230^{\circ}C$ осуществлено разделение неона и гелия (Peters, 1937), при $-78^{\circ}C$ ксенон отделяется от неона, аргона, гелия и криптона, десорбирующихся при этой температуре, при $-120^{\circ}C$ ксенон и криптон отделяются от аргона, неона и гелия и т.д. (Шуколюков, 1970).

Поэтому представляется вероятным, что именно такой процесс, сильно зависящий от температуры, ответствен за наблюдаемые закономерности в относительной и абсолютной распространенности изотопов неона: если исходное соотношение Ne^{20} / Ne^{22} было ~ 14 (солнечный неон типа В), то остающийся адсорбированный неон обогащался тяжелым изотопом и отношение Ne^{20} / Ne^{22} уменьшилось до величины 3–4. По-видимому, изотопный состав планетарного неона (типа А) сформировался именно на этой стадии эволюции вещества — в ходе второго грандиозного процесса дифференциации химических элементов.

Исходный материал планет солнечной системы, несмотря на утрату значительной доли первичного неона, рассеянного в космосе, все же мог содержать некоторое количество обоих компонентов — солнечного (тип. В) и планетарного неона (тип А).

К этому следует добавить, что некоторое количество неона было образовано уже на первых этапах эволюции солнечной системы вследствие реакций глубокого расщепления (спалляции) под действием высокоэнергетичных протонов первичного космического излучения. Процесс генерации космогенного или спаллогенного неона (тип С) идет и теперь во всех объектах солнечной системы, если они не располагают таким мощным экраном, как атмосфера Земли.

Исследования образцов первичного вещества солнечной системы — метеоритов — подтвердили присутствие в этом веществе неона трех типов. Это удалось доказать, выделяя из метеоритов фракции газов при разных температурах (Шуколюков, Левский, 1972).

Экспериментальные данные, нанесенные на график в координатах Ne^{20}/Ne^{22} — Ne^{21}/Ne^{22} , позволяют определить принадлежность неона к тому или иному компоненту. Вершины „неонового“ треугольника ABC (рис. 1) имеют следующий смысл: координаты точки А отвечают изотопным отношениям планетарного неона (тип А), точки В — изотопным отношениям солнечного неона (тип В), точки С — спаллогенного неона. Стороны треугольника соответствуют смесям двух чистых компонентов в разных соотношениях: неона типа А с неоном типа

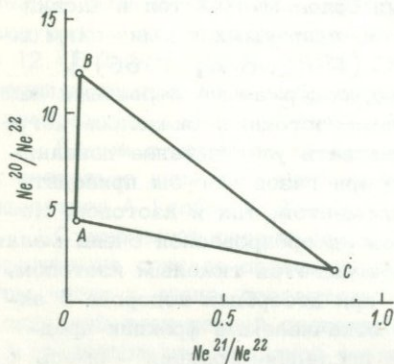


Рис. 1. Трехкомпонентный состав неона солнечной системы (Шуколюков, Левский, 1972).

- А — первичный неон типа А;
- В — первичный неон типа В;
- С — спаллогенный неон.

В — сторона АВ, неона типа А с неоном типа С — сторона АС, неона типа В с неоном типа С — сторона ВС. Если неон состоит из трех компонентов, то соответствующая ему точка оказывается внутри треугольника ABC. Нетрудно найти соотношение всех трех компонентов, соединив экспериментальную точку с вершинами и продолжив полученные отрезки до пересечения ее со сторонами, противолежащими вершинам.

В исследованных метеоритах действительно обнаруживается солнечный, планетарный и спаллогенный неон (Шуколюков, Левский, 1972), как это видно из примера, приведенного в табл. 2.

Таблица 2

Солнечный, планетарный и спаллогенный неон в некоторых метеоритах (Шуколюков, Левский, 1972)

Метеорит	Температура выделения фракции газа, °C	Ne ²⁰ , см ³ /г x 10 ⁻⁸	Ne ²⁰ /Ne ²²	Ne ²¹ /Ne ²²	Доля Ne, %		
					планетарный (тип А)	солнечный (тип В)	спаллогенный (тип С)
Мигеи, углистый хондрит (тип С-2) . .	900	0.68	3.39	0.289	66	6	28
	600	1.9	7.01	0.147	51	36	13
Камнсаз, углистый хондрит	900	3.61	2.15	0.818	6	4	80
	600	0.61	1.01	0.882	6	≤0.1	94
Старое Песьяное, обрит	500	393	12.0	0.032	21	79	≤0.1
	900	480	9.86	0.169	22	63	15
Вашингтон Каунти, железный метеорит	1400	6.3	1.89	0.89	≤0.1	6	94

Если исходить из общепринятого представления о единстве происхождения вещества метеоритов и Земли, то следует полагать, что вещество юной Земли подобно веществу метеоритов содержало остатки первичного неона разных типов.

Изотопы неона в атмосфере и гидросфере. В результате повышения температуры из мантии была выплавлена путем зонной плавки земная кора, составляющая около 0.7% мантии. Произошла частичная дегазация мантии с образованием первичной атмосферы. Из мантии выделилась в атмосферу и гидросферу заметная доля летучих элементов, например, %: H_2O - 7,5, Na - 5, Cl - 9.5 и т.д. (Виноградов, 1964). По крайней мере не меньшая доля неона мигрировала в атмосферу. Вероятно, эта доля была гораздо выше: более тяжелого первичного изотопа Ar^{36} в атмосфере не менее 98% от его количества на Земле (Ozima, Kudo, 1972); в атмосферу из литосферы мигрировало, вероятно, 98% земного первичного неона (Mayne, 1956). Изотопный состав присутствующего в атмосфере Земли неона, по данным разных авторов, несколько варьирует (табл. 3). Однако эти вариации вызваны эффектом дискриминации масс при измерении изотопного состава на масс-спектрометре. Наиболее надежные данные получены в работах, где учтен этот эффект посредством калибровки масс-спектрометров по искусственно составленным изотопным смесям (Walton, Cameron, 1966; Eberhardt e. a., 1965; Emerson e. a., 1968).

Соотношение изотопов неона постоянно в различных точках атмосферы. Так, исследования на омегатроне (Bieri e. a., 1970) показали, что в пробах воздуха, доставленных ракетами с высоты от 43 до 63 км, отношение Ne^{22} / Ne^{20} постоянно в пределах 0.6%, а отношение Ne^{21} / Ne^{20} - в пределах 3%.

Изотопный состав атмосферного неона отличается от изотопного состава солнечного (тип В) или планетарного (тип А) неона (табл. 2 и 3). Но изотопные отношения неона атмосферы свидетельствуют о его генетической связи с неоном указанных двух типов (Wasson, 1969): в системе координат Ne^{21} / Ne^{20} - Ne^{22} / Ne^{20} (рис. 2) положение точки, отвечающей атмосферному неону, таково, что можно рассматривать атмосферный неон как смесь солнечного и планетарного неона (70-80 и 30% соответственно). Подобное соотношение этих двух компонентов обнаруживается и в ряде метеоритов (табл. 2).

Следовательно, относительный изотопный состав атмосферного неона, как и многие другие факты, подтверждает предположение об общности происхождения вещества Земли и метеоритов.

Абсолютное же содержание изотопов неона в атмосфере указывает на некоторые специфические особенности ранних этапов эволюции нашей планеты. Обращает на себя внимание, прежде всего, большой дефицит изотопов неона на Земле: неона гораздо меньше в сравнении не только с его средней космической распространенностью

Таблица 3

Изотопный состав неона атмосферы по данным разных авторов

Ne^{21}/Ne^{20}	Ne^{22}/Ne^{20}	Литературный источник
0,00309	0,1020	(Diebeler e. a., 1947)
0,00335	0,1082	(Hibbs, 1949)
0,00283	0,0970	(Nier, 1950)
0,00293	0,1018	(Walton, Cameron, 1966)
0,00296	0,1019	(Eberhardt e. a., 1965)
0,00292	0,1007	(Emerson e. a., 1968)
0,00293 _±	0,1015 _±	Значения, принятые в настоящей статье, — среднее из результатов измерений трех предыдущих работ, выполненных на масс-спектрометрах, калиброванных по искусственным изотопным смесям
+0,00001	+0,0005	

Таблица 4

Логарифм распространенности неона (принято $\lg Si = 6,00$)

Земля			Космос	Углистые хондриты
1	2	3		
-4,00	-3,7	-3,0	+7,20	-2,8

Примечания: 1 — при расчете земной распространенности учтен только атмосферный неон; 2 — в предположении, что половина земного неона осталась не выделенной из мантии; 3 — в предположении, что 9/10 земного неона остались не выделенными из мантии.

(табл. 4), но и с распространенностью в углистых хондритах, которые принято рассматривать как остатки первичного, примитивного вещества солнечной системы.

В изверженных породах Земли, в том числе в приближающихся по составу к мантии или даже являющихся ксенолитами подкорового вещества, содержание неона и других благородных газов очень мало

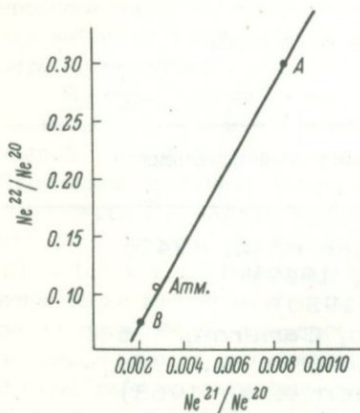


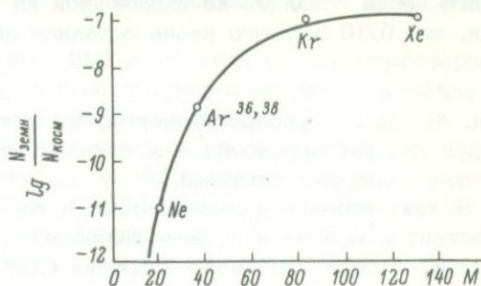
Рис. 2. Генетическая связь между атмосферным неоном и неоном типа А и В.

сорбции на глинистых сланцах. Действительно, содержание Ne^{22} в глинистых сланцах колеблется от $8 \cdot 10^{-8}$ до $2.4 \cdot 10^{-8}$ см³/г. Однако на Земле не более $150 \cdot 10^{23}$ г глинистых сланцев. Общее количество сорбированного на их поверхности неона не превышает $4 \cdot 10^{18}$ см³. Если учесть, что в атмосфере содержится $7 \cdot 10^{19}$ см³ неона (Cook, 1961), то очевиден малый вклад сорбированного неона в общий его баланс на Земле.

Таким образом, основная часть земного неона содержится в атмосфере, и Земля действительно в 10^{10} – 10^{11} раз обеднена неоном в сравнении со средним космическим веществом и в 10–100 раз в сравнении с веществом ранних этапов эволюции солнечной системы (углистых хондритов). Дефицит земной распространенности характе-

(Шуколюков, Толстихин, 1965; Kirsten, Genther, 1966): $Ne^{20} \leq 10^{-9}$, $Ne^{21} \leq 10^{-11}$, $Ne^{22} \leq 10^{-10}$, $Ar^{38} \leq 3 \cdot 10^{-9}$, $Ar^{36} \leq 1.5 \cdot 10^{-8}$, $Xe \leq 10^{-12}$, $Kr \leq 10^{-10}$ см³/г. Расчет показывает, что в недрах Земли содержится не более 0.1–0.01 того количества неона, которое имеется в атмосфере. Правда, высказывалось предположение о существенной роли в геохимии благородных газов глинистых сланцев и других пород, обладающих повышенной сорбционной способностью (Canalas e. a., 1968): хотя значительная часть благородных газов и мигрировала из литосферы при ее дегазации, тем не менее газы снова могли бы перейти в состав твердой фазы Земли из ее атмосферы вследствие

Рис. 3. Дефицит неона на Земле в сравнении с космосом.



рен и для других благородных газов (рис. 3). Вообще зависимость между молекулярным весом M благородного газа и его распространенностью N в атмосфере относительно кремния может быть выражена формулой (Suess, 1949)

$$\lg (N_{\text{земн}} / N_{\text{косм}}) = 10 e^{-0.045 M} + 7.1.$$

Эта зависимость подобна формуле фракционирования масс в гравитационном поле (Anders, 1963), и на этом основании предполагается, что потеря благородных газов Землей проходила в две стадии. Основной процесс потерь шел на самых ранних этапах эволюции вещества без заметного фракционирования, при этом осталась примерно 10^{-7} часть от первоначального количества всех газов. Вторая стадия сопровождалась сильным фракционированием по массам. Поскольку атомы благородных газов, кроме гелия, не способны преодолеть силу земного притяжения, предполагается два возможных механизма фракционирования: либо фракционные потери благородных газов, в том числе неона, происходили на планетезимальной стадии, когда ускорение силы тяжести планетезималей не было велико, либо на такой стадии развития Земли, когда период ее вращения был столь коротким, что центробежная сила превосходила силу притяжения в верхней атмосфере и часть газов диссипировала в поле гравитации.

Однако в одной из работ (Kuroda, Manuel, 1970) оспаривается представление о дефицитности Земли в сравнении с углистыми хондритами. Предполагается иной механизм потерь неона и прочих благородных газов с фракционированием по массам, не требующий участия сил гравитации. На основании изучения закономерностей миграции метеоритного неона и ксенона при прогреве метеоритов (Zähringer, 1962) и сопоставления их с газами земной атмосферы и Луны (Kuroda, Manuel, 1970) сделан вывод о том, что потери газов веществом Земли и метеоритов происходили с диффузионным разделением как газов между собой, так и их изотопов. С погрешностью до одного порядка можно описать фракционирование атмосферных и метеоритных газов формулой (Kuroda, Manuel, 1970).

$$-\lg \frac{N_{\text{атм}}}{N_{\text{косм}}} = (10 \pm 1) e^{-0.005 M},$$

где N — относительная распространенность изотопа с массовым числом M .

Поскольку между атмосферой и гидросферой Земли существует свободный газообмен, особенности распространенности изотопов неона в гидросфере тесно связаны со спецификой распространенности их в атмосфере.

В воде океанов растворяется $1.49 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ неона при давлении воздуха 760 мм рт. ст. и температуре 20°C (König, 1963). Процесс растворения сам по себе не сопровождается сколько-нибудь значительным фракционированием изотопов: даже при растворении гелия, содержащего изотопы He^3 и He^4 , отличающиеся по массе на 25–33%, изотопный эффект не превосходит 1.2% (Weiss, 1970), а при растворении более тяжелых изотопов кислорода и азота эффект не превышает 0.08% (Klots, Benson, 1963). Различие изотопного отношения $\text{Ne}^{20} / \text{Ne}^{22}$ между неоном атмосферы и неоном, растворенным в воде Тихого океана, не более 0.3% (Bieri, 1971).

Однако растворенный в воде неон, так же как и другие благородные газы, – важный геохимический индикатор циркуляции вод океана. Особый интерес вызывает аномальное насыщение воды газами, поскольку такие аномалии несут информацию о процессах взаимодействия в системе атмосферный воздух–океан (Craig, Weiss, 1971).

В поверхностных водах Северной Атлантики с температурой 25°C перенасыщение неоном достигает 6% (Craig, Weiss, 1971). По Бири (Bieri, 1971), поверхностные воды Тихого океана содержат избыток неона от 2 до 6.1%, в то время как в глубоководных слоях (2000 м) перенасыщение неоном достигает неожиданно высокого значения – 6.6%.

В качестве механизма внедрения неона в глубинную океаническую воду предлагается „инъекция“ – полное растворение пузырьков воздуха в воде (Bieri, 1971). Однако результаты для поверхностных слоев воды невозможно объяснить инъекцией воздуха, приходится рассматривать процесс растворения неона в условиях термодинамического равновесия.

По мере уменьшения минерализации воды растворимость в ней неона увеличивается: при парциальном давлении неона 760 мм рт. ст. в 1000 г дистиллированной воды при 20°C растворяется 10.5 см^3 неона, а при тех же условиях в 1000 г океанической воды – 8.2 см^3 неона (König, 1963). Из этих данных нетрудно рассчитать, что в 1000 г океанической воды при 20°C растворяется $1.49 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ атмосферного неона. Поскольку масса гидросферы Земли составляет $1413 \cdot 10^{21} \text{ г}$ (98% морских и океанических вод), количество неона в гидросфере составляет $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^3$, или 0.3% всего земного неона.

В масштабе Земли, таким образом, существует подвижное равновесие между неоном атмосферы и океана: находясь в контакте с океанической водой, неон растворяется в ней, при испарении воды неон снова переходит в атмосферу. Подвижное равновесие, вероятно, имеется также между атмосферой и природными подземными водами. Об этом свидетельствуют данные Э. Мазора и Д.И. Вассербурга (Mazor, Wasserburg, 1965). Они исследовали газы, свободно выделяющиеся из термальных вод источников Йеллоустонского и

Таблица 5

Неон в газах термальных источников вулканических областей и нефтяных газах США

Соотношение газов	Атмосфера Земли	Воздух растворенный в воде при 20°C и 760 мм рт. ст.	Природные газы термальных источников (Mazor, Wasserburg, 1965)								Нефтяные газы Северной Америки (Хоуринг, Мур, 1961)			
			парк Лассей					парк Йеллоустоун			С-17	В-69	В-62	С-16
			№ 1	№ 3	№ 5	№ 10	№ 12	№ 14	№ 18	№ 19				
Ne/Arx ×10 ⁻⁴	5.57	1.44	139	140	20	560	280	140	190	95	-	-	-	-
Ne/Arx ×10 ⁻³	1.95	0.612	1.12	1.97	1.07	3.31	1.48	1.14	0.99	1.12	0.196	0.79	0.67	1.3
Kr/Arx ×10 ⁻⁴	1.17	2.16	2.04	1.32	1.65	2.03	1.55	1.98	2.10	1.80	2.79	1.1	2.68	4.9
Xe/Arx ×10 ⁻⁵	9.3	2.95	2.35	1.32	2.31	2.44	1.72	3.04	3.46	1.94	33	11	43	106
Ne, ppm	18.2	-	1.10	0.75	0.65	0.8	0.86	0.92	1.60	1.55	0.048	0.59	0.132	0.043

Лассенского вулканических национальных парков (табл. 5). В газах концентрации основных компонентов следующие: CO_2 - от 84 до 93%, N_2 - от 1,6 до 6,6%, CH_4 - от 0 до 5,4%. Среднее содержание неона - 1 ppm (от 0,65 до 1,61 ppm). Изотопный состав неона, аргона, криптона и ксенона идентичен атмосферному, лишь аргон на ~2% обогащен Ar^{40} .

Растворение благородных газов в воде сопровождается фракционированием по массам: растворенный газ обогащается более тяжелыми элементами, чем неон (аргоном, криптоном, ксеноном), и обедняется более легким элементом - гелием (König, 1963; Mazor, Wasserburg, 1965). Между коэффициентом фракционирования $r = (X/\text{Ar})_{\text{атм}} / (X/\text{Ar})_{\text{раств.газ}}$ и атомным весом благородного газа наблюдается зависимость (рис. 4). Экспериментальные точки для газов термальных источников оказываются в области, ограниченной кривой этой зависимости и прямой, соответствующей атмосфере. Это свидетельствует о том, что неон и другие благородные газы в термальных источниках имеют атмосферное происхождение: газы атмосферы растворялись в подземных водах, будучи с ними в контакте, а также приносились метеорными водами. Исключением оказывается лишь гелий, имеющий ювенильное происхождение.

Таким образом, в водах гидросферы содержится неон преимущественно атмосферного происхождения. Однако это не означает, что существует лишь единственный процесс равновесного обмена между неоном гидросферы и атмосферы. Прежде всего, соотношения Ne_g/He , Ne_g/Ar_g , Ne_g/Kr_g , Ne_g/Xe_g в ряде газов существенно отличаются как от атмосферных соотношений, так и от соотношений в растворенном в воде воздухе (табл. 5). Это указывает на существование и иных, кроме растворения в воде в условиях равновесия, процессов фракционирования благородных газов. В большинстве случаев, представленных на рис. 4, отклонения соответствуют обогащению более тяжелыми редкими газами. Возможный механизм такого фракционирования обсуждался в ряде работ (Савченко, 1935, 1936, Флоренский, 1956). Сущность его заключается в последовательных потерях газа водой; при этом газ, остающийся в растворе, все более обогащается хорошо растворимыми компонентами. Такая же закономерность наблюдается в выделяющихся порциях газа. В этих же работах указывалось на сильное обогащение аргоном относительно азота газов некоторых вулканических источников Гавайских островов (Савченко, 1935), в которых обогащение относительно атмосферного соотношения Ar/N_2 доходит до 16. В двух вулканических газах Курильских островов (рис. 4) обогащение аргона относительно неона имеет такой же порядок.

Значительное обогащение аргоном относительно неона зафиксировано также в газе из рудника массива Сопча и в газе, выделяющемся в горной выработке Криворожского железорудного месторождения на глубине 825 м. Характерной особенностью этих газопрояв-

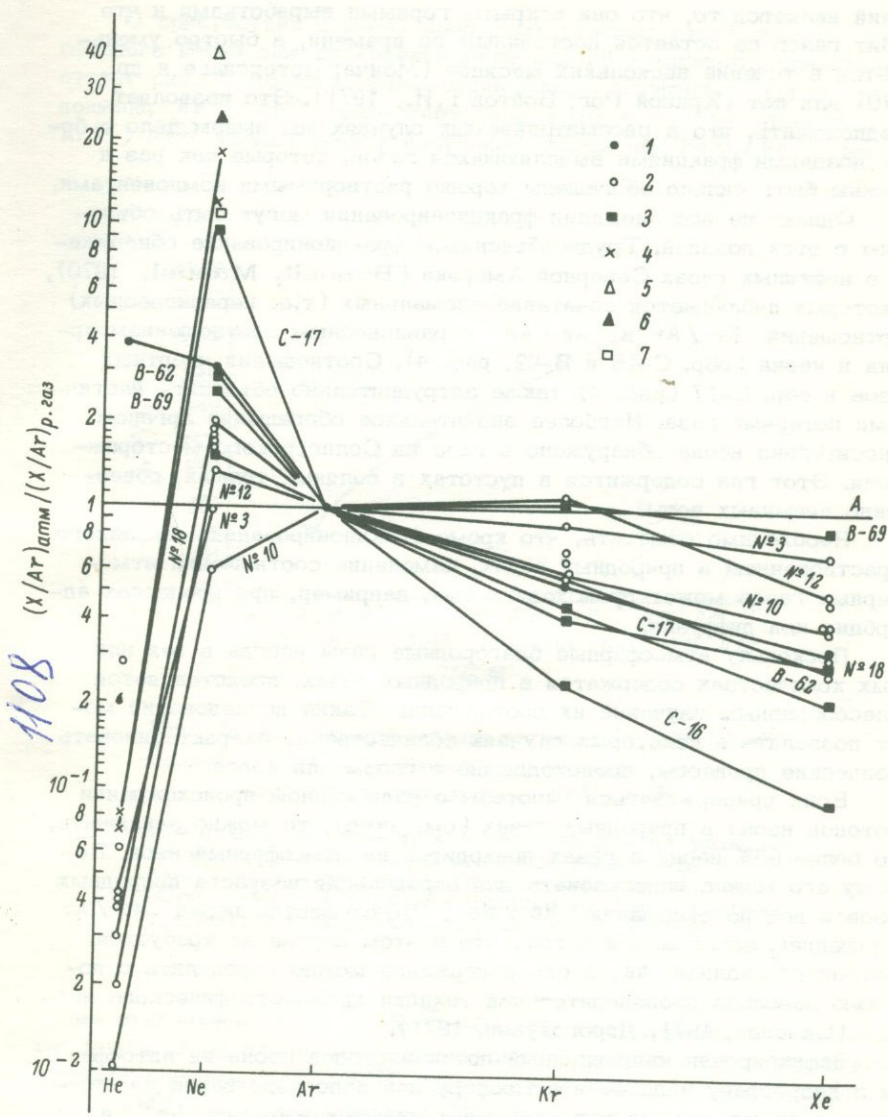


Рис. 4. Фракционирование по массам растворенных в воде газов.

1 - равновесные с водой при 20°C атмосферные газы; 2 - газы термальных источников Лассенского и Йеллоустонского вулканических парков Северной Америки; 3 - нефтяные газы Северной Америки; 4 - вулканические газы Курильских островов; 5 - солигорский газ; 6 - газ из района Солчи; 7 - газ из района Кривого Рога.

лений является то, что они вскрыты горными выработками и что дебит газов не остается постоянным во времени, а быстро уменьшается в течение нескольких месяцев (Монча; Петерсилье и др., 1970) или лет (Кривой Рог; Войтов Г.И., 1971). Это позволяет предположить, что в рассматриваемых случаях мы имеем дело с более поздними фракциями выделяющихся газов, которые как раз и должны быть сильно обогащены хорошо растворимыми компонентами.

Однако не все аномалии фракционирования могут быть объяснены с этих позиций. Труднообъяснимое фракционирование обнаружено в нефтяных газах Северной Америки (Bennett, Manuel, 1970), в которых наблюдается сочетание аномальных (т.е. неравновесных) соотношений Kr / Ar и Xe / Ar с равновесным соотношением аргона и неона (обр. С-16 и В-62, рис. 4). Соотношения инертных газов в обр. С-17 (рис. 4) также затруднительно объяснить частичными потерями газа. Наиболее значительное обогащение аргоном относительно неона обнаружено в газе из Солигорского месторождения. Этот газ содержится в пустотах в соляных толщах, совершенно лишенных воды.

Необходимо отметить, что кроме фракционирования, связанного с растворением в природных водах, изменение соотношений атмосферных газов может происходить еще, например, при процессах адсорбции или диффузии.

Поскольку атмосферные благородные газы всегда в тех или иных количествах содержатся в природных газах, представляется целесообразным изучение их соотношений. Такие исследования могут позволить в некоторых случаях количественно охарактеризовать физические процессы, происходившие с газом или водой.

Если придерживаться гипотезы о радиогенном происхождении изотопов неона в природных газах (см. ниже), то можно заключить, что более 95% неона в газах приходится на атмосферный неон. Поэтому его можно использовать для определения возраста природных газов и вод по отношению Ne / Ne . Преимущество перед Ne / Ar отношением заключается в том, что в этом случае не требуется изотопного анализа Ne , и его содержание можно определить с помощью довольно производительной техники хроматографического анализа (Сазонов, 1971; Дорогокунец, 1971).

Зафиксирован направленный поток изотопов неона из литосферы в гидросферу и далее в атмосферу или непосредственно из литосферы в атмосферу, на что указывает избыток изотопов Ne^{21} и Ne^{22} во многих природных газах в сравнении с атмосферой (Emerson e. a., 1968; Шуколюков и др., 1973; Bennett, Manuel, 1970). Отношения Ne^{21} / Ne^{20} и Ne^{22} / Ne^{20} в таких природных газах превышают соответствующие отношения в атмосфере (табл. 6). Следовательно, из недр Земли поступает неон, обогащенный тяжелым и средним изотопами относительно легкого изотопа Ne^{20} .

О присутствии в неоне природных газовых струй помимо атмосферного неона еще по крайней мере одного компонента свидетельствует рис. 5. По мере уменьшения доли атмосферного аргона отношение Ar^{40} / Ar^{36} возрастает; при этом с ростом отношения Ar^{40} / Ar^{36} увеличивается изотопное отношение Ne^{21} / Ne^{22} , все

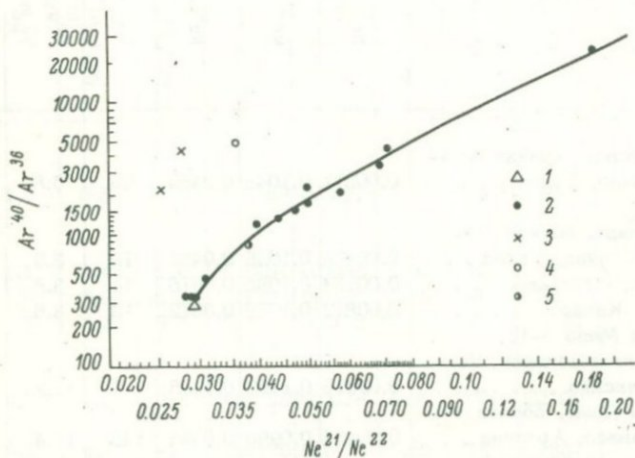


Рис. 5. Корреляция между величиной Ar^{40} / Ar^{36} (долей аргона атмосферного изотопного состава) и изотопным отношением Ne^{21} / Ne^{22} .

1 - атмосфера Земли; 2 - газы из района уранового месторождения и гелиеносные газы Северной Америки; 3 - шпуровые газы в соляных шахтах (Солигорск); 4 - газ из рудника г. Сопча (Мончегундра); 5 - шпуровый газ из района Кривого Рога.

более отклоняясь от $Ne^{21} / Ne^{22} = 0.0289$, характерного для атмосферы Земли. Этой зависимости подчиняются разного типа газы, в которых отношение Ne^{21} / Ne^{22} варьирует от 0.03 до 0.18, отношение Ar^{40} / Ar^{36} изменяется почти в 100 раз, доля воздушного аргона также в 100 раз - от ~98 до 1%.

Исключениями оказываются три из 17 рассматриваемых природных газов: два образца газа из шпуров в соляных шахтах Солигорска и один из Шахты в Мончегундре (рис. 5). Для этих же образцов характерно аномально низкое значение отношения Ne / Ar^{40} в сравнении с величиной $Ne / Ar^{40}_{рад} \approx 10$ для пород с нормальным соотношением α-радиоактивных элементов и калия.

Таблица 6

Изотопы неона в природных газах

№ пп.	Месторождение	Ne ²¹ / Ne ²⁰	Ne ²² / Ne ²⁰	Ne ²¹ / Ne ²²	Ne, % · 10 ⁻⁶	Ne ²¹ / Ne ²⁰ · 10 ⁻⁸ , % об. в газе	Ne ²² / Ne ²⁰ · 10 ⁻⁸ , % об. в газе
1	Клиффсайд, вблизи Амарилло, Техас	0.00511	0.1046	0.0489	29	5.8	8.2
2	Пэнхэндл, вблизи Мастертоуна, Техас . . .	0.00479	0.1038	0.0462	19	3.8	4.0
3	Кейес, Оклахома	0.00733	0.1085	0.0675	11	3.8	7.0
4	Отис, Канзас	0.00612	0.1070	0.0572	13	3.6	6.5
5	Тайбл Меза 3-18, вблизи Шипрок, Нью-Мексико	0.02210	0.1192	0.1855	7	10.2	48
6	Пинта Доме, вблизи Навайо, Аризона . .	0.00434	0.0999	0.0435	149	19.4	-
7	Канадская компания, вблизи Свифт Каррент, Саскачеван . .	0.00750	0.1057	0.0710	20	5.6	7.6
8	Западный Пэнхэндл (смесь газов на Техас Пэнхэндл, Оклахома Пэнхэндл и юго-западного Канзаса)	0.00446	0.1038	0.0430	x	x	x
9	Хьютон, Гринвуд, Кейес (смесь газов)	0.00448	0.1032	0.0434	x	x	x
10	Пэнхэндл и Хьютон (смесь газов)	0.00415	0.1011	0.0411	x	x	x
11	Хьютон и 1% других газов	0.00424	0.1018	0.0417	17	2.0	1.5
12	Оклахома, проба 20 . . .	x	0.1065	x	x	x	x
13	" " 21 . . .	x	0.0965	x	x	x	x
14	" " 22 . . .	x	0.1004	x	x	x	x
15	Калифорния, проба 30 . .	x	0.1004	x	x	x	x
16	" " 26 . .	x	x	x	5.7	x	x
17	" " 27 . .	x	x	x	28.4	x	x
18	" " 29 . .	x	x	x	14	x	x
19	" " 32 . .	x	x	x	3.2	x	x
20	" " 33 . .	x	x	x	12.5	x	x

Примечание: x - отсутствуют сведения.

Ne ²² / Ne ²¹ / Ne ³⁵	He, %	Ne ⁴ / Ne ²¹ · 10 ⁷	Ne ⁴ / Ne ²² · 10 ⁷	Ar, %	Ar _{атм} , %	Ne _{атм} / Ar _{атм}	He / Ar _{ред} ⁴⁰	Ar ⁴⁰ / Ar ³⁶	Литературный источник
1.4	1.9	3.3	7.0	0.1780	0.0320	0.91	13	1642	(Emerson e. a., 1968)
1.0	1.1	3.4	6.0	0.1167	0.0238	0.80	12	1452	То же
1.9	1.9	5.0	11.0	0.1360	0.0130	0.85	18	3088	" "
1.8	1.5	4.2	7.5	0.1136	0.0182	0.71	17	1846	" "
4.7	4.7	4.6	3.8	0.8738	0.0118	0.59	6	22100	" "
0	8.2	4.3	-	0.8170	0.1810	0.82	13	1337	" "
1.4	1.3	2.4	3.6	0.3104	0.0214	0.93	7	4287	" "
1.9	x	3.6	x	x	x	x	x	x	" "
1.5	x	4.7	x	x	x	x	x	x	" "
0.32	x	3.4	x	x	x	x	x	x	" "
0.74	0.83	4.1	5.5	x	x	x	x	x	" "
x	x	x	x	x	x	x	x	354	(Хоуринг, Мур, 1961)
x	x	x	x	x	x	x	x	355	То же
x	x	x	x	x	x	x	x	419	" "
x	x	x	x	x	x	x	x	348	" "
x	x	x	x	0.0060	0.0050	1.14	x	357	" "
x	x	x	x	0.0243	0.0098	1.25	x	316	" "
x	x	x	x	0.0235	0.0197	1.71	x	348	" "
x	x	x	x	0.0028	0.0024	1.33	x	348	" "
x	x	x	x	0.0102	0.0091	1.37	x	331	" "

Таблица 6 (продолжение)

№ пп.	Месторождение	Исходные данные						Изотопные соотношения							Литературный источник		
		Ne ²¹ / Ne ²⁰	Ne ²² / Ne ²⁰	Ne ²¹ / Ne ²²	Ne, ‰ · 10 ⁻⁶	Ne ²¹ / Ne ²⁰ · 10 ⁻⁸ , ‰ об. в газе	Ne ²² / Ne ²⁰ · 10 ⁻⁸ , ‰ об. в газе	Ne ²² / Ne ²¹ изв	He, ‰	Ne ⁴ / Ne ²¹ · 10 ⁷ изв	Ne ⁴ / Ne ²² · 10 ⁷ изв	Ar, ‰	Ar ^{атм} , ‰	Ne ^{атм} / Ar ^{атм}		He / Ar ^{рад} ⁴⁰	Ar ⁴⁰ / Ar ³⁶
21	Скв. Буш В3R, глубина 750 м, В69 Техас . .	x	x	0.0391	~55	0.25	x	x	0.100	4.0	x	0.121	0.0759	~0.73	2.3	472	(Bennett, Manuel, 1970)
22	Скв. Бивипс А8R, глубина 770 м, Техас . .	x	x	0.03956	~4.5	0.47	x	x	0.393	3.3	x	0.104	0.0245	~0.18	4.9	1263	То же
23	Скв. Слипир В62, глубина 1400 м, Оклахома	x	x	0.04888	~12.2	0.24	x	x	0.625	2.6	x	0.150	0.0196	~0.62	4.9	2265	" "
24	Скв. 1 С16, глубина 3000 м, Юта	x	x	x	~4.3	x	x	x	0.222	x	x	0.056	0.0033	1.3	4.2	767	" "
25	Растворенный в воде газ, район уранового месторождения 388/7, отбор 450 м	0.00305	0.1047	0.0291	900	10	x	17	4.97	5.0	0.29	1.27	1.21	0.75	100	309	(Шуколюков и др., 1973)
26	То же, проба 1067-в-2, отбор 400 м	0.00375	0.1069	0.0351	190	5	x	7.6	0.791	1.6	0.21	0.161	x	x	x	x	То же
27	То же, проба 384/5, отбор 65 м	0.00304	0.1062	0.0286	980	10	x	50	1.42	1.4	0.028	1.20	1.18	0.83	~60	303	" "
28	То же, проба 404/5, отбор 160 м	0.00306	0.1088	0.0281	790	9	x	66	0.692	0.7	0.013	1.37	1.37	0.58	700	308	" "
29	Свободный газ, Кольский полуостров, Мончегундра, г. Сопча, горизонт 131 м, проба 9290	0.00350	0.1076	0.0325	103	5.6	x	10	2.70	5.0	0.48	2.33	x	xx	~1.0	x	" "
30	То же, горизонт 150 м, проба 9287	0.00445	0.1256	0.0354	10	1.0	x	15	1.76	16	1.2	1.94	0.12	0.08	1.0	4930	" "
31	Свободный шпуровый газ, БССР, Солигорск, горизонт 445 м, проба 7083	0.00333	0.1192	0.0279	29	0.62	x	47	0.108	1.6	0.042	0.408	0.028	1.00	0.3	4350	" "
32	То же, горизонт 230 м, проба 9223	0.00339	0.1316	0.0258	3.5	0.14	x	64	0.840	60	0.83	0.523	0.073	0.05	1.9	2150	" "
33	То же, проба 9224	0.00349	0.1157	0.0302	2.2	0.11	x	27	0.10	9.9	0.33	x	x	x	x	x	" "
34	Свободный газ, Кривой Рог, горизонт 825 м, проба 9288	0.00582	0.1537	0.0378	4.0	1.0	x	18	1.29	13	0.7	0.061	0.021	0.19	32	823	" "
35	Вулканический газ, Курильские острова, проба 9204	0.00305	0.1042	0.0293	160	1.9	x	21	0.0125	0.06	0.003	1.48	1.48	0.11	x	296	Данная работа
36	То же, проба 9205	0.00311	0.1064	0.0292	36.7	0.7	x	23	0.0015	0.02	0.0008	0.228	0.228	0.16	x	296	" "

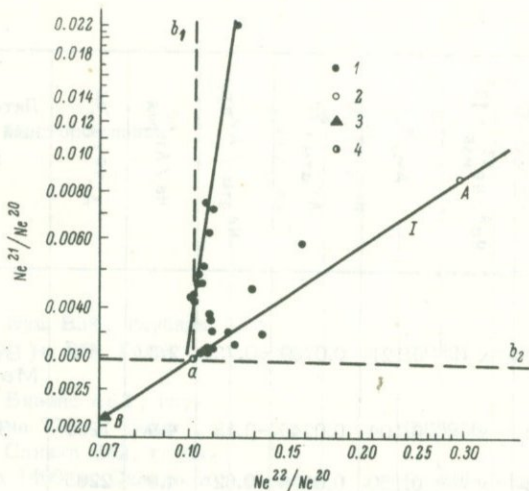


Рис. 6. Изотопные корреляции природного неона.

1 - неон природных газов; 2 - неон планетарного типа; 3 - неон солнечного типа; 4 - неон земной атмосферы; b_1 - смещение неона земной атмосферы с $Ne_{рад}^{21}$; b_2 - смещение неона земной атмосферы с $Ne_{рад}^{22}$; I и II - группы природных газов.

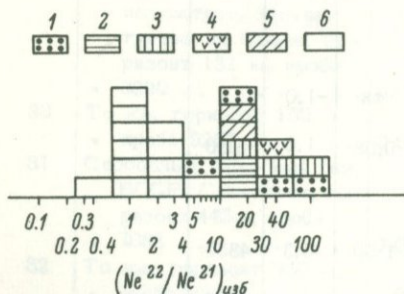


Рис. 7. Вариации соотношения избыточных Ne^{22} и Ne^{21} в природных газах.

1 - район уранового месторождения; 2 - газ из рудника г. Солча (Мончетундра); 3 - шпуровые газы из соляных шахт (Солигорск); 4 - район Кривого Рога; 5 - вулканические газы; 6 - гелиеносные газы Северной Америки.

Имеющиеся данные позволяют предполагать присутствие в природных газах кроме атмосферного неона не одного, а даже двух „избыточных“ компонентов неона. На это указывает зависимость между изотопными отношениями Ne^{21}/Ne^{20} и Ne^{22}/Ne^{20} (рис. 6).

Часть точек тяготеет к прямой I, соединяющей значения изотопных отношений планетарного, солнечного и атмосферного неона: эти точки соответствуют образцам с порядковыми номерами от 24 до 35 в табл. 6.

Если исключить из рассмотрения газы из района уранового месторождения, в которых содержание атмосферного неона особенно велико, можно предполагать, что в формировании изотопного состава остальных газов этой группы (пробы 29–34) существенную роль сыграл ювенильный первичный неон типа А (планетарный), смешивавшийся с атмосферным неоном.

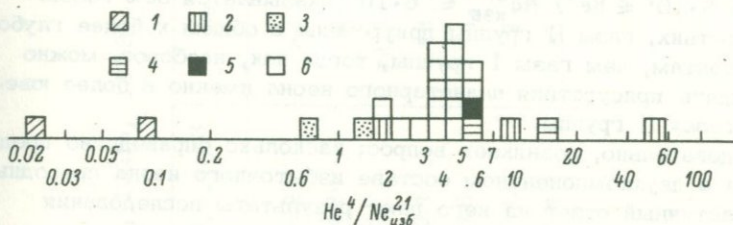


Рис. 8. Вариации соотношения изотопов $\text{He}^4 / \text{Ne}_{\text{изб}}^{21}$ в природных газах.

1 - вулканические газы; 2 - шпуровые газы из соляных шахт (Солигорск); 3 - район уранового месторождения; 4 - газ из рудника г. Солча (Мончетундра); 5 - район Кривого Рога; 6 - гелиеносные газы Северной Америки.

Другая группа точек образует прямую II. Им соответствуют свободные гелийсодержащие природные газы Северной Америки. Для всех этих газов характерно присутствие избытка изотопов Ne^{21} и Ne^{22} относительно Ne^{20} . Соотношение избыточных (в сравнении с атмосферой) Ne^{22} и Ne^{21} в газах может быть рассчитано по формуле

$$\frac{\text{Ne}_{\text{изб}}^{22}}{\text{Ne}_{\text{изб}}^{21}} = \frac{(\text{Ne}^{22} / \text{Ne}^{20})_{\text{изм}} - (\text{Ne}^{22} / \text{Ne}^{20})_{\text{атм}}}{(\text{Ne}^{21} / \text{Ne}^{20})_{\text{изм}} - (\text{Ne}^{21} / \text{Ne}^{20})_{\text{атм}}}$$

Между рассматриваемыми двумя группами газов имеется очевидное различие в наиболее вероятных значениях $\text{Ne}_{\text{изб}}^{22} / \text{Ne}_{\text{изб}}^{21}$ (рис. 7). Если для газов I группы $5 \leq \text{Ne}_{\text{изб}}^{22} / \text{Ne}_{\text{изб}}^{21} \leq 100$ при наиболее вероятной величине $\text{Ne}_{\text{изб}}^{22} / \text{Ne}_{\text{изб}}^{21} \approx 20$, то для газов II группы наиболее вероятное значение $\text{Ne}_{\text{изб}}^{22} / \text{Ne}_{\text{изб}}^{21} \approx 1$ при колебаниях отношения от 0.3 до 5.

Несмотря на определенную привлекательность подобного представления о существовании двух компонентов избыточного неона в природных газах, нельзя игнорировать следующие факты, говорящие против этого представления.

Во-первых, разброс точек относительно линии I чрезмерно велик (рис. 6). Если повышенные значения Ne^{21} / Ne^{20} можно объяснить примесью второго избыточного компонента, то отклонение точек вниз по прямой I не находит объяснения.

Во-вторых, величина отношения $Ne^4 / Ne^{21}_{изб}$ в исследованных газах меняется довольно слабо, независимо от принадлежности газа к той или иной гипотетической группе (рис. 8). В интервал $2 \cdot 10^7 \leq Ne^4 / Ne^{21} \leq 10 \cdot 10^7$ попадает 80% исследованных газов, в интервале $3 \cdot 10^7 \leq Ne^4 / Ne^{21}_{изб} \leq 6 \cdot 10^7$ оказывается 60% газов.

В-третьих, газы II группы приурочены в общем к более глубоким горизонтам, чем газы I группы, тогда как, наоборот, можно было ожидать присутствия планетарного неона именно в более ювенильных газах II группы.

Следовательно, возникает вопрос; насколько справедливо представление о двухкомпонентном составе избыточного неона природных газов? Частичный ответ на него дают результаты исследования неона в минералах литосферы.

Изотопы неона в литосфере. В минералах литосферы можно ожидать присутствия неона четырех типов: первичного, сохранившегося с древнейших этапов эволюции земного вещества, вторичного - окклюдированного или адсорбированного минералами литосферы из атмосферы, космического, приносимого веществом космической пыли, и радиогенного, образованного в недрах Земли в ходе различных ядерных процессов.

Первичный неон. Поиски первичного неона в древнейших минералах литосферы Земли пока не дали положительных результатов. В изверженных глубинных породах, возможно, непосредственно связанных с верхней мантией, $Ne^{20} \leq 10^{-9}$, $Ne^{21} \leq 10^{-11}$, $Ne^{22} \leq 10^{-10}$ см³/г (Kirsten, Gentner, 1966).

Вторичный неон. Вторичный неон может быть захвачен минералами литосферы в трех природных процессах. Если воздух находится в контакте с расплавленной изверженной породой, то при ее остывании и кристаллизации неон внедряется в породу. Так, при кристаллизации энстатитового расплава между количеством внедренного неона и его парциальным давлением существует линейная зависимость с коэффициентом пропорциональности $0.7 \cdot 10^{-4}$ см³/г·атм (Kirsten, 1968).

Следовательно, при том парциальном давлении, которое создает неон атмосферы, изверженные породы, находящиеся в контакте с атмосферой, окклюдируют около 10^{-7} см³ неона на 1 г. Если рассчитать по этому значению количество неона для всей земной коры ($4 \cdot 10^{25}$ г), получаем величину $4 \cdot 10^{18}$ см³. Это - предельная вели-

Таблица 7

Пределные концентрации неона в бериллах (Damon, Kulp, 1958)

Образец	Минерал	Ne, $\text{см}^3/\text{г} \cdot 10^{-3}$	Ne/Ne	Ne, $\text{см}^3/\text{г} \cdot 10^{-7}$
В-1, Биргут, Монтана	Берилл	96.2	$> 4 \cdot 10^{+4}$	≤ 24
В-2, Гурон Клайм, Манитоба . .	"	4.74	$> 2 \cdot 10^5$	≤ 0.24
В-4, Крик Лайк, Манитоба	"	102	$> 1.5 \cdot 10^6$	≤ 0.70
В-5, Эреярви, Финляндия	"	30.4	$> 6 \cdot 10^4$	≤ 5.1
В-6, Кэйстоун, Южная Дакота . .	"	10.6	$> 4 \cdot 10^5$	≤ 0.26
В-9, Хардинг Майн, Нью-Мексико	"	7.12	$> 2 \cdot 10^4$	≤ 3.5
С-1, Виктория, Родезия	Кордиерит	21.4	$> 2 \cdot 10^5$	≤ 1.1

чина, так как многие породы земной коры не сообщались с атмосферой и поэтому количество неона в них гораздо меньше.

Второй природный процесс внедрения вторичного неона в минералы литосферы – захват газов микровключениями в процессе гидротермального минералообразования. К сожалению, экспериментальные данные о неоне в газовой-жидких включениях отсутствуют. Известно,

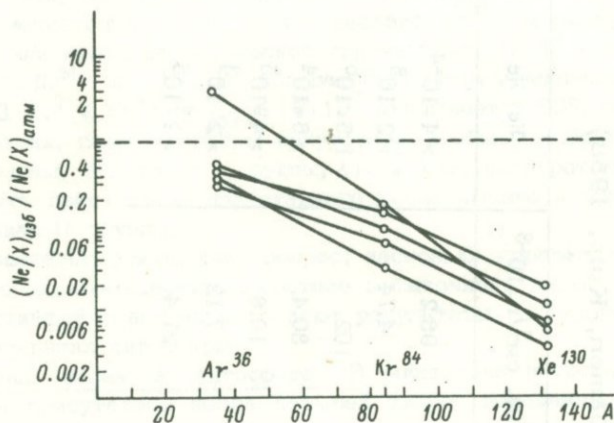


Рис. 9. Фракционирование благородных газов при захвате их осадочными породами (Canalás e. a., 1968).

стны лишь предельные концентрации неона в некоторых бериллах (табл. 7), причем сам факт нахождения неона именно в микровключениях в бериллах требует особого доказательства.

Третий природный процесс, при котором в литосферу поступает вторичный (атмосферный) неон, – адсорбция воздуха. Мелкодисперсные породы с большой поверхностью частиц, особенно содержащие элементарный углерод, способны сорбировать неон из воздуха (Canalás e. a., 1968). Концентрация неона в таких породах достигает $2 \cdot 10^{-7}$ см³/г, причем происходит существенное фракционирование сорбированных благородных газов по массам (рис. 9). Соотношения Ne/Ar³⁶, Ne/Kr, Ne/Xe в углистых сланцах, например, в 2–250 раз меньше, чем в атмосфере, – происходит обеднение неоном (Canalás e. a., 1968). Непонятным исключением оказываются два образца сланцев, в которых зафиксировано соотношение Ne/Ar³⁶ в 4 и в 30 раз больше, чем в атмосфере. Неясен меха-

низм такого обогащения неона, и необходимы дальнейшие исследования сланцев.

При последующей переработке пород, сорбировавших неон, некоторое количество неона наследуется продуктами переработки. Расчет, уже приведенный выше, показывает, что в литосфере может содержаться до $4 \cdot 10^{18}$ см³ неона такого происхождения.

Таким образом, оценки количества вторичного неона, окклюдированного или адсорбированного минералами литосферы из атмосферы, приводят к величине $Ne \approx 10^{19}$ см³. Следовательно, общее количество вторичного неона в литосфере составляет менее 15% от количества этого газа в атмосфере.

Космический неон. Неон космического происхождения приносится на Землю двумя основными путями. Во-первых, частицы космической пыли, подвергнутые действию солнечного ветра, приносят в своих поверхностных слоях неон типа В (солнечный) (Tilles, 1965). Во-вторых, космическая пыль, выпадающая на Землю в количестве 10^4 – 10^8 т/год, содержит космогенные изотопы (неон типа С). Перемешиваясь с земным веществом, космическая пыль и, следовательно, неон космического происхождения оказываются в некоторых породах и минералах литосферы. Так, например, в одной из марганцевых конкреций найдены магнитные железо-никелевые шарики, содержащие неон с соотношением $Ne^{21} / Ne^{22} = 1.3$ (Parkin, Tilles, 1968), тогда как в земном атмосферном неоне $Ne^{21} / Ne^{22} = 0.0289$.

Исследование глубоководных океанических глин также указывает на присутствие в этих осадочных породах космического неона (Merrihue, 1964) (табл. 8).

Общее количество неона, как видно из таблицы, составляет около $7 \cdot 10^8$ см³/г. Соотношение $Ne / Ar^{36} \approx 4$ много больше соотношения в атмосфере ($Ne / Ar^{36} = 0.58$) и тем более соотношения в воздухе, растворенном в воде ($Ne / Ar^{36} = 0.18$). Океаническая глина, таким образом, обогащена неонами. Этот факт, а также в еще большей степени низкое отношение Ne^4 / Ne^3 и Ar^{40} / Ar^{36} в некоторых температурных фракциях газа, выделенного из глубоководных красных глин (Ne^4 / Ne^3 и Ar^{40} / Ar^{36} достигают величин соответственно 1120 и 172 при атмосферных значениях $7 \cdot 10^5$ и 296), свидетельствуют о присутствии в составе этих глин космического материала (Merrihue, 1964; Tilles, 1965).

Современные наши знания не позволяют произвести количественную оценку доли космического неона в общем балансе его на Земле. Если полагать концентрацию неона в космическом веществе равной $\sim 10^{-7}$ см³/г, то ежегодное его поступление в литосферу составит 10^3 – 10^7 см³/год; за $5 \cdot 10^9$ лет в литосферу поступило не более $5 \cdot 10^{16}$ см³ неона из космоса. Это величина второго порядка в сравнении с содержанием первичного и вторичного неона в литосфере. Однако, учитывая возможное большое различие изотопного

Таблица 8

Содержание изотопов неона в океанических осадочных породах (красные глины), $\text{см}^3/\text{г} \cdot 10^{-8}$

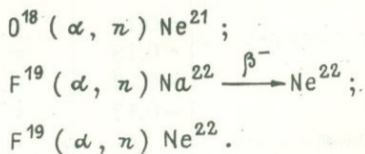
Изотоп неона	Атмосфера	Красные глины Тихого океана							
		магнитная фракция				немагнитная фракция			
		600°C	1000°C	1400°C	общее кол-во	600°C	900°C	1400°C	общее кол-во
Ne^{20}	-	1.31	3.98	0.99	6.28	0.113	0.247	0.376	0.736
Ne^{21}	-	0.0049	0.0144	0.0037	0.023	-	-	-	-
Ne^{22}	-	1.133	0.361	0.099	0.593	0.011	0.024	0.037	0.0720
$\text{Ne}^{21}/\text{Ne}^{20}$	0.00293	0.00375 ± 0.0002	0.00353 ± 0.0002	0.00374 ± 0.0002	0.00366 ± 0.0002	-	-	-	-
$\text{Ne}^{22}/\text{Ne}^{20}$	0.1015	0.104 ± 0.002	0.093 ± 0.001	0.102 ± 0.002	0.096 ± 0.002	0.102 ± 0.002	0.102 ± 0.002	0.102 ± 0.002	0.102 ± 0.002

состава земного и космического неона, необходимо проводить дальнейшие эксперименты для окончательного суждения о роли космогенного неона в формировании изотопного состава неона Земли.

Радиогенный неон. Образование радиогенных изотопов неона в литосфере Земли принципиально возможно в ядерных превращениях двух типов: самопроизвольных и индуцированных. Теоретически вероятность генерации изотопов неона в самопроизвольном ядерном процессе ограничивается явлением спонтанного деления тяжелых ядер с испусканием осколков с соотношением массовых чисел примерно 1 : 10. С точки зрения энергетики этот процесс выгоден и должен сопровождаться выделением 70–100 Мэв на каждый акт деления. (Шуколюков, 1970). Однако в настоящее время нет достаточно убедительных экспериментальных подтверждений этого процесса в природе, проблема остается открытой и требует дальнейших теоретических и практических исследований. Остальные явления самопроизвольного ядерного превращения природных изотопов (α -распад, K -захват, β^- -распад, $2\beta^-$ -распад) не могут привести к образованию какого-либо изотопа неона, так как такие процессы оказывают либо энергетически невыгодными, либо практически невозможными из-за малой проникаемости энергетического барьера.

Для осуществления индуцированной ядерной реакции необходимо внешнее энергетическое воздействие на ядро-мишень. Источником такой энергии в литосфере Земли может быть, во-первых, самопроизвольный распад естественных радиоактивных элементов, высвобождающий энергию в форме корпускулярного или электромагнитного излучения; во-вторых, некоторые компоненты космического излучения, обладающие достаточной проникающей способностью для преодоления „атмосферного фильтра“ и индуцирования ядерной реакции в толще литосферы.

Среди ядерных реакций, идущих под действием излучения природных радиоактивных элементов, наиболее вероятными источниками генерации Ne^{21} и Ne^{22} считаются (α, p)- и (α, n)-реакции:



Вероятность других ядерных реакций: $Mg^{24}(n, \alpha)Ne^{21}$; $Na^{23}(\gamma, 2n)Na^{21} \xrightarrow{\beta^-} Ne^{21}$; $O^{18}(\alpha, p)F^{21} \xrightarrow{\beta^-} Ne^{21}$; $Ne^{20}(n, \gamma)Ne^{21}$; $Ne^{22}(\gamma, n)Ne^{21}$ - гораздо меньше из-за либо малых поперечных сечений, либо небольшой величины потока индуцирующих частиц, либо низкой концентрации ядер-мишеней (Горшков и др., 1966; Weatherill, 1954).

Таблица 9

Изотопные аномалии неона в минералах

№ пп.	Образец	U, %	Th, %	Возраст, $\times 10^6$ лет	Ne^{21}/Ne^{20}
2	Монацит, Бразилия . . .	0.2	6	460	0.402
3	Эвксенит, Мадагаскар	6	3.5	600	1.05
4	Настуран Г-3, СССР . .	69.0	0.5	230	0.0143
5	Настуран Г-4, СССР . .	18.8	0.5	230	0.00443
6	Монацит, Кольский полуостров	0.146	2.5	1950	0.0572
7	Самарскит, Абчада, Сибирь	5.48	1.94	330	0.00497
8	Бетафит, Ильменские горы	9.39	6.60	293	0.00945
9	Гатчетолит, Ильменские горы	2.39	0.35	293	0.00579
10	Бритолит, Кейвы	0.264	x	2000	0.0562
11	Торит, Казахстан	0.88	x	~400	0.0106
12	Циртолит	0.318	x	~1000	0.00472
13	Тухолит-1	~0.13	x	500	0.016
14	Тухолит-2	~0.13	x	500	0.0058
15	Тухолит-3	~0.13	x	500	0.0033
16	Тухолит-4	~0.13	x	500	0.0307
17	Тухолит-5	~0.13	x	500	0.0214
	Атмосфера Земли	-	-	-	0.00293

Примечание: x - отсутствуют сведения.

Ne^{22}/Ne^{20}	Избыточное количество измеренное		Избыточное количество с поправкой на потери		Литературный источник
	$Ne^{21} \cdot 10^{-9}$ см ³ /г	$Ne^{22} \cdot 10^{-9}$ см ³ /г	$Ne^{21} \cdot 10^{-9}$ см ³ /г	$Ne^{22} \cdot 10^{-9}$ см ³ /г	
0.103	136	350	x	x	(Wetherill, 1954)
0.0954	8.7	0	x	x	То же
4.72	8.0	35.8	x	x	" "
0.107	108	235	2130	4700	(Шариф-заде и др., 1972)
0.103	38	30	1270	1000	То же
0.151	316	220	732	440	" "
0.148	21	180	47	400	" "
0.217	15	320	125	2700	" "
0.225	9.6	416	57	2500	" "
0.393	9.5	187	x	x	" "
0.320	2.5	72.1	x	x	" "
0.115	3.8	23.2	x	x	" "
0.133	6.1	16.4	x	x	(Bogard e. a., 1965)
0.109	0.39	0.15	x	x	То же
0.0975	3.4	3.4	x	x	" "
0.162	7.7	18.1	x	x	" "
0.145	3.9	10	x	x	" "
0.1015	-	-	-	-	-

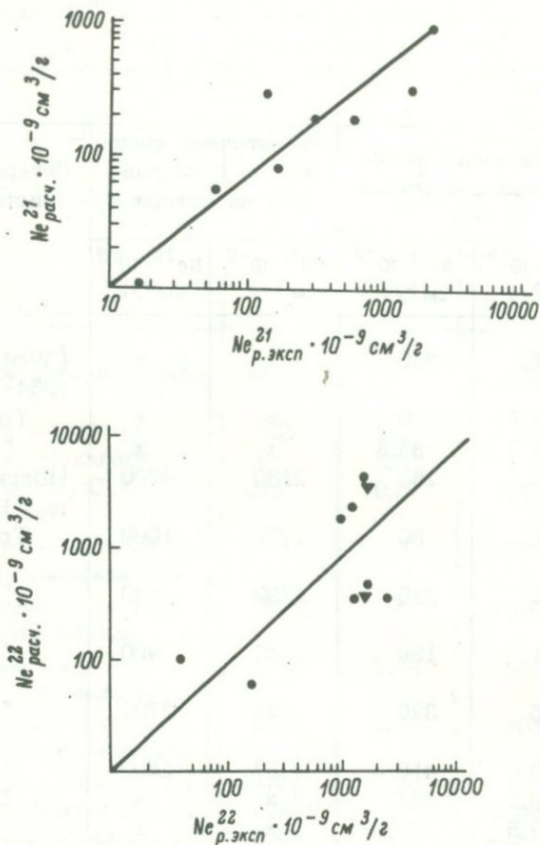


Рис. 10. Зависимость между расчетными и экспериментально найденными избыточными количествами Ne^{21} и Ne^{22} в радиоактивных минералах (Шариф-заде, 1972).

Измерения изотопного состава неона, выделенного из ряда минералов, содержащих радиоактивные элементы уранового и ториевого семейств, показали значительные вариации отношений Ne^{21} / Ne^{20} и Ne^{22} / Ne^{20} (табл. 9). Это обстоятельство косвенно подтверждает факт накопления в природных минералах радиогенных изотопов Ne^{21} и Ne^{22} . Более строгим доказательством природы изотопных аномалий неона в минералах, содержащих радиоактивные элементы, является корреляция избыточных количеств Ne^{21} и Ne^{22} , экспери-

ментально найденных в минералах, и теоретически ожидаемых количеств этих же изотопов, генерируемых в реакциях $O^{18}(\alpha, n)Ne^{21}$ и $F^{19}(\alpha, n)Na^{22} \xrightarrow{\beta^-} Ne^{22}$ (Шариф-заде и др., 1972) (рис. 10). Теоретически ожидаемые количества Ne^{21} и Ne^{22} рассчитывались по формулам:

$$Ne^{21} = \frac{n_{\alpha} \cdot q \cdot N_O S_O}{\sum N_i S_i}; \quad Ne^{22} = \frac{n_{\alpha} \cdot q \cdot N_F S_F}{\sum N_i S_i},$$

где n_{α} — число α -частиц за время существования минерала; q — выход (α, n)-реакции; N — концентрации элементов; S — тормозные способности элементов.

При оценке избыточных количеств Ne^{21} и Ne^{22} по экспериментально найденным отношениям Ne^{21}/Ne^{20} и Ne^{22}/Ne^{20} было сделано допущение об атмосферном происхождении Ne^{20} . Возможные потери минералами радиогенных изотопов неона учтены введением соответствующего множителя — коэффициента сохранности. Значения коэффициентов сохранности радиогенного неона в различных минералах найдены путем интерполяции соответствующих коэффициентов для радиогенных гелия, криптона и ксенона (табл. 9).

Иллюстрируемая рис. 10 корреляция носит полуколичественный характер, так как разброс точек довольно велик и превышает величины предполагаемых погрешностей. Вероятно, сказывается, во-первых, влияние ядер с большим выходом (α, n)-реакции (например, бериллия), во-вторых, геометрические условия в образцах минералов могли отличаться от идеализированного однородного распределения ядер, принятого при расчете. Наконец, принципиально возможно участие и дополнительного, кроме (α, n)-процесса, источника генерации изотопов неона. Особенно велика дисперсия точек на корреляционном графике для Ne^{22} . В этом случае дополнительные погрешности могли быть внесены на этапе введения поправки на потери газов минералами. Найденные методом интерполяции коэффициенты сохранности неона для обоих изотопов Ne^{21} и Ne^{22} приняты одинаковыми, хотя потери Ne^{22} в природных минералах могут не соответствовать общей закономерности, установленной для радиогенных инертных газов (Ашкинадзе и др., 1973).

Принимая как наиболее аргументированную гипотезу об образовании избыточных изотопов Ne^{21} и Ne^{22} в (α, n)-реакциях на ядрах O^{18} и F^{19} , можно оценить вклад этих изотопов в общий баланс земного неона (Шуколюков и др., 1973). Скорость генерации радиогенного Ne^{21} при условии, что концентрация кислорода в литосфере и в урансодержащих минералах имеет один и тот же порядок, равна $\sim 10^{-14}$ см³/г U в год. Наиболее вероятная скорость генерации радиогенного Ne^{22} составляет $(90 \pm 20) \cdot 10^{-12} \frac{\text{см}^3}{\text{г U} \cdot \text{г F} \cdot \text{год}}$.



Рис. 11. Сопоставление экспериментально установленных отношений избыточных Ne^{22}/Ne^{21} в природных газах (а) и радиоактивных минералах (б) с теоретически рассчитанными (в) для некоторых пород и минералов.

1 - природные газы II группы;
 2 - природные газы I группы;
 3 - радиоактивные минералы;
 4 - известняк; 5 - изверженные породы основного состава;
 6 - изверженные породы кислого состава; 7 - роговая обманка; 8 - биотит, флюорит.

(табл. 9). Диапазоны отношений Ne^{22}/Ne^{21} в газах и в минералах близки. В пределах этого диапазона газы I группы (с. 25) группируются в области отношений $Ne^{22}/Ne^{21} \approx 1$. Подобные отношения радиогенных изотопов Ne^{22}/Ne^{21} установлены в некоторых

В литосфере Земли за $4,5 \cdot 10^9$ лет генерировано примерно $10^{16} \text{ см}^3 Ne^{21}$ и $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^3 Ne^{22}$. Такие количества изотопов неона Ne^{21} и Ne^{22} не могут играть заметной роли в общем балансе земного неона (см. выше). Если же в результате дегазации большая часть неона, генерированного в (α, n)-процессах, присутствует в современной атмосфере, то за вычетом радиогенных добавок изотопные отношения неона в атмосфере должны быть таковы: $Ne^{21}/Ne^{22} = 0,00278$, $Ne^{22}/Ne^{20} = 0,0964$. Локальные вариации изотопного состава неона в минералах литосферы, вызванные накоплением радиогенных изотопов Ne^{21} и Ne^{22} , могут быть ценным индикатором - меткой движения вещества литосферы.

Неон обладает относительно высокой миграционной способностью. Так, потери радиогенных Ne^{21} и Ne^{22} для минералов 4-9 (табл. 9), оцененные интерполяцией коэффициентов сохранности гелия, криптона и ксенона, меняются в пределах от 50 до 97% (Шариф-заде и др., 1972).

Потерянные минералами радиогенные Ne^{21} и Ne^{22} могут создавать характерные изотопные аномалии в водорастворенных или свободных газах.

На рис. 11 сопоставлены гистограммы отношений избыточных Ne^{22}/Ne^{21} в природных газах (табл. 6) и в минералах, содержащих радиоактивные элементы

радиоактивных минералах и теоретически ожидаются для таких минералов, как биотит, роговая обманка, флюорит (Шуколюков и др., 1973). Газы I группы характеризуются малым диапазоном колебаний отношения $Ne^4 / Ne_{изб}^{21}$ и величиной отношения $Ne^4 / Ar_{рад} \approx 10$. Эти признаки позволяют сделать следующие выводы о природе газов I группы:

- 1) газы поступали из пород с нормальными, кларковыми содержаниями;
- 2) избыток изотопов неона в газах связан с накоплением радиогенных изотопов Ne^{21} и Ne^{22} в широко представленных в таких породах минералах – биотите, роговой обманке, флюорите;
- 3) газовыделение из пород было полным, так как Ne , Ne и Ar не фракционированы.

Для газов II группы наиболее вероятным является отношение избыточных $Ne^{22} / Ne^{21} \approx 20$. Максимальные отношения $Ne^{22} / Ne^{21} \approx 50-60$ в газах (табл. 6) выше предельных отношений радиогенных изотопов в исследованных радиоактивных минералах (рис. 12). Весь диапазон отношений радиогенных Ne^{22} / Ne^{21} в минералах по сравнению с газами II группы смещен в область более низких значений.

Вероятным источником избыточных изотопов Ne^{21} и Ne^{22} в газах II группы являются радиогенные изотопы неона из радиоактивных минералов. В пользу этого предположения свидетельствует присутствие максимальных концентраций избыточных Ne^{21} и Ne^{22} в газах из района уранового месторождения. Относительное смещение Ne^{22} / Ne^{21} в газах II группы в сравнении с радиоактивными минералами может возникнуть при частичных потерях газа твердой фазой. Ne^{22} способен обогащать газовую фазу на первых этапах газовыделения, если он генетически связан с фтором, присутствующим в минералах в рассеянной, примесной форме. При этом газ, сохранившийся в минералах, оказывается относительно обогащенным Ne^{21} .

Такой вывод основывается на некоторых особенностях выделения радиогенных Ne^{21} и Ne^{22} в экспериментах по ступенчатому термическому отжигу урансодержащих минералов (Ашкинадзе и др., 1973). Результаты отжига трех исследованных минералов, в которых присутствуют радиогенные Ne^{21} и Ne^{22} (табл. 9), приведены в табл. 10. Обращает на себя внимание факт значительных вариаций отношения радиогенных Ne^{21} / Ne^{22} в различных температурных фракциях выделившихся газов. Если отношение $(Ne^{21} / Ne^{22})_{рад}$ для всей суммы газов, выделившихся из самарскита, равно 0,63, то в отдельных температурных фракциях это отношение колеблется от минимального 0,12 ($t = 560^\circ C$) до максимального 2,36 ($t = 1100^\circ C$), т.е. меняется в 20 раз!

Явление фракционирования изотопов при отжиге минералов невозможно приписать эффекту диффузионного разделения по массам, поскольку максимальные отклонения обнаружены во фракциях газов, составляющих в самом крайнем случае $> 1\%$ от всего количества избыточного неона.

Таблица 10

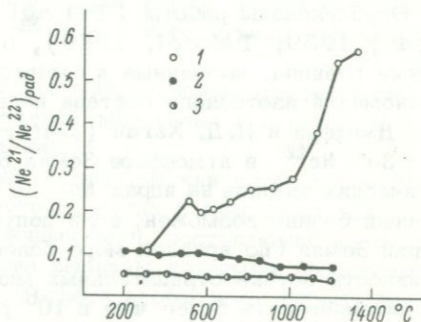
Выделение радиогенных изотопов Ne^{21} и Ne^{22} (10^{-9} см³/г) при термическом ступенчатом отжиге минералов

Самарскит			Бетафит				Бритолит				
Температурный интервал, °C	Кол-во выделенного радиогенного неона		$\left(\frac{Ne^{21}}{Ne^{22}}\right)_{рад}$	Температурный интервал, °C	Кол-во выделенного радиогенного неона		$\left(\frac{Ne^{21}}{Ne^{22}}\right)_{рад}$	Температурный интервал, °C	Кол-во выделенного радиогенного неона		$\left(\frac{Ne^{21}}{Ne^{22}}\right)_{рад}$
	Ne^{21}	Ne^{22}			Ne^{21}	Ne^{22}			Ne^{21}	Ne^{22}	
300	1.12	8.50	0.312	200	2.94	27.4	0.107	200	0.55	10.20	0.054
500	6.70	23.6	0.284	260	1.67	16.0	0.104	300	1.58	30.0	0.053
560	3.23	27.2	0.119	350	1.50	19.0	0.079	400	0.46	9.98	0.046
620	1.61	2.57	0.627	460	2.40	20.3	0.118	500	0.88	17.95	0.049
700	3.15	4.64	0.680	550	2.50	27.6	0.091	600	1.17	23.42	0.050
800	1.33	1.88	0.718	660	1.06	13.1	0.081	700	0.77	15.5	0.050
900	1.20	3.31	0.363	750	1.42	24.5	0.056	800	0.76	15.7	0.048
1000	2.03	1.95	1.04	850	1.34	26.3	0.051	900	1.03	20.7	0.050
1100	9.56	4.04	2.36	950	4.22	86.6	0.049	1000	1.96	38.9	0.050
1200	16.9	8.09	2.09	1050	0.36	8.20	0.044	1100	2.46	48.0	0.050
1300	4.66	3.68	1.27	1200	0.03	0.50	0.060	1200	1.99	52.8	0.038
1600	11.3	9.87	1.15								
Σ	63.49	99.33	0.63	Σ	19.44	269.5	0.072	Σ	13.61	283.15	0.048

Вероятной причиной столь существенного разделения радиогенных Ne^{21} и Ne^{22} при термическом отжиге являются различные источники образования этих изотопов в минералах – фтор и кислород. Максимальный эффект разделения изотопов Ne^{21} и Ne^{22} наблюдается при отжиге самарскита, в котором структурное положение фтора существенно отлично от положения кислорода. Минимальный эффект разделения (на уровне погрешности в определении количества изотопов неона) отмечен при отжиге бритолиита. В этом минерале и фтор, и кислород участвуют в построении основной структуры минерала.

Рис. 12. Зависимость отношения $Ne^{21} / Ne^{22}_{рад}$ в выделившемся газе от температуры нагрева образцов минералов (по данным ступенчатого отжига).

1 – самарскит; 2 – бетафит;
3 – бритолиит.



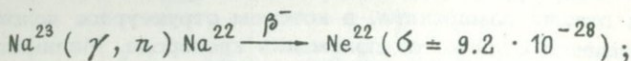
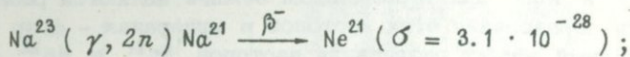
Фракционирование радиогенных изотопов неона возможно и в природных условиях при частичных потерях газов минералами. В этом случае относительные потери радиогенных Ne^{21} и Ne^{22} могут быть различными. На рис. 12 (по данным ступенчатого отжига) показано, как изменяется отношение радиогенных Ne^{21} и Ne^{22} , выделившихся из минералов, при различной степени прогрева образцов. Для самарскита газ, выделившийся при относительно низких температурах, обогащен изотопом Ne^{22} .

Такое разделение радиогенных изотопов неона, если оно имеет место в природе, должно смешать аномальный изотопный состав неона в сторону увеличения отношения $(Ne^{22}/Ne^{21})_{изб}$ и создавать значительные вариации этого отношения в природных газах. С другой стороны, частично сохранившийся в твердой фазе (в минералах) радиогенный неон окажется относительно обедненным $Ne^{22}_{рад}$, что сместит отношение $(Ne^{22}/Ne^{21})_{рад}$ влево (рис. 11).

Среди ядерных реакций, индуцируемых в литосфере под действием проникающего космического излучения, наиболее вероятным процессом генерации изотопов неона является взаимодействие отрицательных мюонов с ядрами Na^{23} . Возможны два механизма таких ядерных реакций:

1) отрицательные мюоны больших энергий ($\geq 10^{11}$ эв). Движение мюонов сквозь породы приводит к образованию эквивалент-

ных фотонов. Фотоны вызывают фотоядерные реакции, на-
пример,



2) медленные отрицательные мюоны. Остановившийся в породе отрицательный мюон захватывается протоном ядра Na^{23} , уменьшая его заряд на единицу. Возбужденное ядро может испарить один или два нейтрона: $\text{Na}^{23} (\mu^-, n\gamma) \text{Ne}^{22}$; $\text{Na}^{23} (\mu^-, 2n\gamma) \text{Ne}^{21}$.

Опубликованы работы (Takagi e. a., 1967; Jeffery, Hagan, 1969; Takagi, 1969), в которых авторы используют ядерные реакции, вызванные космическими мюонами, для объяснения аномалий изотопного состава неона в земных объектах. П. М. Джеффри и П. Д. Хаган (Jeffery, Hagan, 1969) полагают, что ~30% Ne^{22} в атмосфере Земли образовалось под действием космических мюонов на ядрах Na^{23} в земной коре. Однако количественный баланс возможен, если допустить, что на ранних этапах истории Земли (по крайней мере более $2 \cdot 10^9$ лет тому назад) интенсивность потока отрицательных мюонов превышала существующую интенсивность более чем в 10^6 раз. В результате полной или почти полной дегазации земной коры на ранних этапах ее эволюции изотопы Ne^{21} и Ne^{22} , образовавшиеся под действием космических мюонов, скопились в атмосфере. В случае неполной дегазации земной коры принципиально возможно обнаружение вариаций изотопного состава неона в древних (возраст более $2 \cdot 10^9$ лет) породах и минералах.

И. Такаги (Takagi, 1969) оценил интегральный поток мюонов, необходимый для накопления в породах избыточных Ne^{21} и Ne^{22} в соотношении с Ne^4 , определенным в газах Д. Э. Эмерсоном с сотрудниками (Emerson e. a., 1968) (табл. 6). Необходимый интегральный поток оказался равным $5.7 \cdot 10^{15}$ см⁻² (по Ne^{21}) и $4.0 \cdot 10^{15}$ см⁻² (по Ne^{22}). Возраст исходных пород, послуживших источником исследованных газов, условно принят $2 \cdot 10^9$ лет. Для накопления избыточных Ne^{21} и Ne^{22} за $2 \cdot 10^9$ лет необходима интенсивность потока отрицательных мюонов, на порядок превышающая современную интенсивность, т.е. делается допущение о вспышках интенсивности космической радиации.

Гипотеза „мюонного“ происхождения избытка Ne^{21} и Ne^{22} , обнаруженного в настоящее время в литосфере, не в состоянии объяснить следующие экспериментальные факты.

1. Отношение избыточных $\text{Ne}^{22} / \text{Ne}^{21}$ в минералах и природных газах значительно варьирует. В соответствии с „мюонной“ гипотезой отношения образовавшихся $\text{Ne}^{22} / \text{Ne}^{21}$ должны быть строго

постоянны во всех объектах и соответствовать отношению вероятностей выхода Ne^{21} и Ne^{22} в ядерных реакциях на Na^{23} . Найденные вариации отношения Ne^{22}/Ne^{21} не могут быть результатом последующего диффузионного фракционирования (Шуколюков и др., 1973; Ашкинадзе и др., 1973).

2. В газах самого различного генезиса и возраста наблюдается высокая степень постоянства отношения Ne^4/Ne^{21} (табл. 6).

3. Исследования радиоактивных и стабильных космогенных изотопов позволяют утверждать, что по крайней мере в течение последних $2 \cdot 10^9$ лет интенсивность потока космических мюонов была постоянна (Jeffery, Hagan, 1969).

На основании современного уровня наших знаний геохимии изотопов неона можно наметить некоторые перспективы направления дальнейших исследований.

1. Необходимо более детально исследовать процессы генерации изотопов неона в радиоактивных минералах и в породах, а также кинетику миграции неона в них.

2. Большой теоретический и практический интерес представляет вопрос о происхождении изотопов неона в природных газах: играет ли существенную роль первичный неон, поступающий из мантии, или вариации изотопного состава вызваны ядерными процессами в литосфере? Для решения этого вопроса необходимо изучить природные газы различного типа.

3. Следует большее внимание уделить соотношениям атмосферного неона и других благородных газов атмосферного происхождения в природных газах. Эти соотношения – многообещающий критерий происхождения и истории природных газов и вод.

Литература

- Ашкинадзе Г.Ш., Шариф-заде В.Б., Шуколюков Ю.А.
Миграция стабильных изотопов неона в минералах. – Геохимия, 1973, № 11.
- Виноградов А.П. Газовый режим земли. – В кн.: Химия земной коры. Труды геохим. конф., посвящ. столетию со дня рожд. акад. В.И. Вернадского. Т. II. М., „Наука“, 1964.
- Виноградов А.П. Вещество метеоритов. – Геохимия, 1965, № 11.
- Войтов Г.И. О составе газов Кривого Рога. – Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 1.
- Горшков Г.В., Зябкин В.А., Лятковская Н.М., Цветков О.С. Естественный нейтронный фон атмосферы и земной коры. М., Атомиздат, 1966.

- Дорогокунец Т.И. Определение неона в пластовых газах. - В кн.: Новое в ядерной геофизике и геохимии. М., "Недра", 1971. (Труды ВНИИЯГГ).
- Левин Б.Ю. Происхождение метеоритов. - Успехи физ. наук, 1965, т. 86, № 41.
- Петерс К. Проблема абсорбции. - В кн.: Сорбц. процессы в вакууме. М., Атомиздат, 1966.
- Петерсилье И.А. и др. Проявление азотистоуглеродородных газов в ультраосновных породах массива Мончегорского плутона. - Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 5.
- Севченко В.П. К вопросу о геохимии гелия. - В кн.: Природ. газы. Сб. 9. Л., ОНТИ, 1935.
- Савченко В.П. Законы, управляющие системой жидкость + газы, и их приложение для выяснения генезиса природных газов. - В кн.: Природ. газы. Сб. 11. Л.; ОНТИ, 1936.
- Сазонов М.Л. Хроматографический метод определения содержания гелия и неонов в газах и возможность использования его в геологоразведочных работах. - Труды ВНИГРИ, 1971, вып. 298.
- Флоренский К.П. О соотношениях инертных газов и азота в природных газах. - Геохимия, 1956, № 3.
- Хоуринг Т.К., Мур Г.Е. Азот, неон, аргон, криптон и ксенон в природном газе. - В кн.: Геохим. симпозиум при У Все-союз. нефт. конф. М., Гостоптехиздат, 1961.
- Шариф-заде В.Б. Изотопы неона в радиоактивных минералах и природных газах. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук ЛПИ им. Ленсовета, 1972.
- Шариф-заде В.Б., Шуколюков Ю.А., Герлинг Э.К., Ашкинадзе Г.Ш. Изотопы неона в радиоактивных минералах. - Геохимия, 1972, № 3, с. 314.
- Шуколюков Ю.А. Деление ядер урана в природе. М., Атомиздат, 1970.
- Шуколюков Ю.А., Левский Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., Атомиздат, 1972.
- Шуколюков Ю.А., Толстихин И.Н. Изотопы ксенона и аргона в древнейших породах земли. - Геохимия, 1965, № 10, с. 1179.
- Шуколюков Ю.А., Шариф-заде В.Б., Ашкинадзе Г.Ш. Изотопы неона в природных газах. - Геохимия, 1973, № 4, с. 476.
- Anders E. Origin of the solar system. N. Y. Acad. Press, Inc., 1963.
- Anders E. Chemical processes in the early solar system, as inferred from meteorites, Reprinted from Accounts of Chemical Research, 1968.

- Bennett G.A., Manuel O.K. Xenon in natural gases *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, vol. 34, N 5.
- Bieri R.H. Dissolves noble gases in marine waters. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 10, N 3, p. 327.
- Bieri R.H., Koide M., Martell E.A., Stolz T.G. Noble gases in the atmosphere between 43 and 63 kilometers. - *J. Geophys. Res.*, 1970, vol. 75, N 33, p. 6731.
- Bogard D.D., Rowe M.W., Kuroda P.K. Isotopic anomalies of rare gases in thucholite. - *J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, N 3, p. 703.
- Bühler F., Eberhardt P., Geiss J., Schwarzmüller J. Trapped solar wind helium and neon in surveyor 3 Material. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 10, N 3, p. 297.
- Canalas R.A., Alexander E.C., Manuel O.K. Terrestrial abundance of noble gases. - *J. Geophys. Res.*, 1968, vol. 73, N 10, p. 3331.
- Cook C.A. (edit.) Argon, helium and the rare gases. N.Y.-Lond., Intersci. Publ., 1961.
- Craig H., Weiss R.F. Dissolved gas anomalies and excess helium in the ocean. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 10, N 3, p. 289.
- Damon P.E., Kulp J.L. Excess He and Ar in beryl and other minerals. - *Amer. Mineralogist*, 1958, vol. 43, N 5-6, p. 433.
- Diebeler V.H., Mohler F.L., Reese R.M. Mass spectrometry study of the rare gases. - *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1947, vol. 38, p. 617.
- Eberhardt P., Eugster O., Marti K. A determination of the relative abundance of the isotopes of neon. - *Z. Naturforsch.*, 1965, Bd. 20a, S. 623.
- Emerson D.E., Suttle E.F., Hoffman C.A. The separation of neon from high-helium content natural gases and the atmosphere for isotopic analyses. - *Int. J. Mass Spectrometry*, 1968, vol. 1, p. 105.
- Heymann D., Mazor E. Noble gases in unequillibrated ordinary chondrites. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, vol. 32, N 1.
- Hibbs R.F. Isotopic analyses of rare gases. - U. S. Atomic Energy Comm. Div. Techn. Int. Extension, 1949, vol. 556 (Y-472), p. 14.

- Hohenberg C.M. Radioisotopes and the history of nucleosynthesis in the galaxy. - *Sci.*, 1969, vol. 169, N 3902, p. 215.
- Jeffery P.M., Hagan P.I. Negative muons and isotopic composition of the rare gases in the earth's atmosphere. - *Nature*, 1969, vol. 223, N 5212, p. 253.
- Kirsten T. Incorporation of rare gases in solidifying enstatite Melts. - *J. Geophys. Res.*, 1968, vol. 75, N 8, p. 2807.
- Kirsten T., Gentner W. K/Ar age determination on basic rock of Baltic shields. - *Z. Naturforsch.*, 1966, Bd. 21a, H. 1/2, S. 119.
- Klots C.E., Benson B.B. Isotope effect in the solution of oxygen and nitrogen in distilled water. - *Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, p. 890.
- König H. Über die Löslichkeit der Edelgase in Meerwasser. - *Z. Naturforsch.*, 1963, Bd. 18a, N 3.
- Kuroda P.K., Manuel O.K. Mass fractionation and isotope anomalies in neon and xenon. - *Nature*, 1970, vol. 227, N 5263, p. 1113.
- Mayne K.I. Terrestrial helium. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1956, vol. 9, p. 174.
- Mazor E., Wasserburg G.L. He, Ne, Ar, Kr and Xe in gas emanations from Yellowstone and Lassen Volcanic National Parks. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1965, vol. 29, N 5, p. 443.
- Merrihue C. Experiments to test the presence of cosmogenic nuclides in ocean sediments. - *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1964, vol. 119, Art. 1, p. 347.
- Nier A. A determination of the relative abundance of the isotopes of neon, krypton, rubidium, xenon and mercury. - *Phys. Rev.*, 1950, vol. 79, N 3, p. 450.
- Ozima M., Kudo K. Excess argon in submarine basalts and an earth-atmosphere evolution Model. - *Nature Phys. Res.*, 1972, vol. 239, N 89.
- Parkin D., Tilles D. Intlux measurements of extraterrestrial material. - *Sci.*, 1968, vol. 159, N 3818, p. 936.
- Peters K. Quantitative Trennung von Neon und Helium. - *Z. phys. Chem. (A)*, 1937, Bd. 180, S. 44.
- Peters K., Lohmar W. Über die quantitative Trennung der Wasserstoff Isotopen durch fraktionierte Desorption. - *Z. phys. Chem. (A)*, Bd. 180, S. 51.

- Reevez H., Andouze J. Heat generation in meteorites during the early stage of the solar system. - In: Meteorite Res. Proc. of a Symposium on Meteorite Research held in Vienne, Austria, 7-13 august 1968, p. 329.
- Ringwood A.E. Chemical evolution of the terrestrial planets. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1966, vol. 30, N 1, p. 41.
- Suess H.E. Chemical evidence bearing on the origin of the solar system. - *Ann. Rew. Astron. and Astrophys.*, 1965, vol. 3, p. 217.
- Suess N.H. Die Häufigkeit der Edelgase auf der Erde und im Kosmos. - *J. Geol.*, 1949, vol. 57, p. 600.
- Takagi J. Rare gas anomalies and intense muon flux in the past. - *Nature*, 1969, vol. 227, N 5256, p. 362.
- Takagi J., Sakamoto K., Tanaka Sh. Terrestrial xenon anomaly and explosion of our galaxy. - *J. Geophys. Res.*, 1967, vol. 72, N 8, p. 2267.
- Tilles D. Atmospheric noble gases: Solar-wind bombardment of extraterrestrial dust as a possible source mechanism. - *Sci.*, 1965, vol. 148, N 3673, p. 1085.
- Turekian K.K., Clark S.P. Inhomogeneous accumulation the earth from primitive solar nebula. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1969, vol. 6, N 5, p. 346.
- Walton Y.R., Cameron A.E. The isotopic composition of atmospheric neon. - *Z. Naturforsch.*, 1966, Bd. 21a, S. 115.
- Wasson J.T. Primordial rare gases in the atmosphere of the earth. - *Nature*, 1969, vol. 223, N 5202, S. 115.
- Wasson J.T. Primordial rare gases in the atmosphere of the earth. - *Nature*, 1969, vol. 223, N 5202, p. 165.
- Weiss R.F. Helium isotope effect in solution in water and seawater. - *Sci.*, 1970, vol. 168, N 3928, p. 247.
- Wetherill G.W. Variations in the isotopic abundance of neon and argon extracted from radioactive minerals. - *Phys. Rev.*, 1954, vol. 36, N 3, p. 679.
- Zähringer I. Isotopic Effekt und Häufigkeiten der Erdgase in Steinmeteoriten und auf der Erde. - *Z. Naturforsch.*, 1962, Bd. 17a, S. 460.

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЙ
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ
(АРГОНОГРАФИЯ БИОТИТОВ)

Уже давно общепризнана важная роль термического анализа для изучения свойств твердых тел. За время существования термического анализа, начиная с конца XIX в., постоянно совершенствовалась его методика и расширялась область применения. В последние десятилетия широко используется совместная запись термических кривых с газоволюметрическими, гравиметрическими, с кривыми электропроводности и т.д. Такая комплексная термография способствует получению всесторонней информации о свойствах твердых тел (Берг, 1956; Пилоян, 1964). Для изучения кинетических процессов в твердых телах особенно перспективен масс-спектральный термический анализ (МТА). В ходе опыта записывается изменение величины ионного тока во времени при постоянной скорости нагревания образца. В настоящее время МТА широко применяется при изучении химии полимеров (Gaulin, 1969), процессов ионного вбывания (Erents, Carter, 1966), сорбции газов (Redhead, 1962) и т.д.

В Институте геологии и геохронологии докембрия АН СССР МТА стали использовать, начиная с 1963 г. В это время был разработан метод динамического отжига (метод „темперинг“) для изучения кинетики выделения радиогенных изотопов редких газов из кристаллической решетки естественных минералов (Герлинг, Левский, Морозова, 1963).

В дальнейшем метод динамического отжига стал широко применяться в геохронологии, геохимии и космохимии (Морозова, Ашкинадзе, 1971; Жиров, Кравченко, 1970; Левский, Апруб, 1970; Пушкарев, 1972). В настоящее время особенно активно он используется для решения методических задач К-Аг геохронологии, Аргонограммы минералов и вычисленные из них кинетические параметры миграции Ar^{40} в сочетании с „кажушимися“ заниженными значениями К-Аг возраста помогают восстановить температурно-временные характеристики процессов метаморфизма (Морозова, Спринцсон, Алферовский, 1972).

Динамический отжиг может быть успешно применен при диагностировании примесных минералов, изучении распределения избыточных Ar^{40} и He^4 внутри кристаллических структур в связи с проблемой „избыточных“ редких газов и изучением условий пет-

рогенеза, при исследовании процессов дегидратации и т.д. Кроме того, будучи разновидностью термографии, „темперинг“ безусловно является одним из наиболее чувствительных методов структурного анализа вещества. В настоящее время собрано большое количество аргонограмм породообразующих минералов (кроме того, есть гелиеграммы и водородограммы). Эти данные интересны с точки зрения как геохронологии, так и собственно минералогии. Однако систематизация собранного материала невозможна в рамках одной статьи. В связи с этим мы посвятим МТА целый цикл работ и ограничиваем настоящую статью решением одного частного вопроса – описанием и интерпретацией аргонограмм биотитов.

О формализме метода „темперинг“. Результаты исследования миграции редких газов в природных минералах позволили определить некоторые общие закономерности их перемещения. Было показано, что истинные размеры участков диффузии меньше геометрических размеров анализируемых фракций и остаются неизвестными для природных минералов. Имеет смысл вычислить величину D/R^2 в отличие от D (D – коэффициент диффузии, R – радиус „шара“, из которого происходит диффузия) или другой диффузионный параметр – величину энергии активации выделения радиогенных продуктов (E). Кинетика выделения редких газов не описывается классическими формулами диффузии и удовлетворительно аппроксимируется уравнением химической реакции первого порядка.

Сложный характер кинетических кривых – результат одновременного выделения радиогенных продуктов из различных энергетических состояний кристаллической структуры, т.е. существует ряд простых процессов, каждый из которых характеризуется своей энергией активации выделения. В таком случае логичнее говорить об энергетическом спектре атомов редких газов, выявляемых экспериментально при отжиге.

Аналогичные спектры энергий активации отжига дефектов, образованных в кристаллах под действием корпускулярного и электромагнитного излучения, хорошо известны (Динс, Виньярд, 1960).

В основе математического аппарата метода динамического отжига лежит приближение, согласно которому кинетика выделения газа из минерала описывается уравнением реакции первого порядка. Скорость выделения радиогенного Ar^{40} может быть выражена зависимостью

$$\frac{dAr^{40}}{dt} = -cAr^{40}(E, t)e^{-E/kT},$$

где $Ar^{40}(E, t)$ – число атомов радиогенного аргона в образце с энергией активации E в момент времени t ; k – постоянная Больцмана; c – частотный фактор решетки. Если температура меняется

по закону $T = \alpha t$, где α – скорость увеличения температуры образца, то

$$\frac{dAr^{40}}{dt} = -CAr^{40}(E, t) e^{-E/k\alpha t}$$

Пусть для всех атомов аргона имеет место одна энергия активации E . Тогда при $t_0 = 0$ $\frac{dAr^{40}}{dt} = 0$, так как температура мала и выделения аргона не наблюдается. При очень высокой температуре ($t \rightarrow \infty$) $\frac{dAr^{40}}{dt} = 0$, так как весь аргон удален из образца.

На кривой зависимости скорости выделения аргона от времени должен наблюдаться максимум. В экстремальной точке справедливо равенство

$$\frac{E}{Ck\alpha t^2} = e^{-E/k\alpha t}$$

Из этого выражения E можно определить только в том случае, если известна величина постоянной C . Для минералов значение постоянной C определить заранее 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

$$\left. \begin{aligned} \frac{E}{Ck\alpha_1 t^2} &= e^{-E/k\alpha_1 t} \\ \frac{E}{Ck\alpha_2 t^2} &= e^{-E/k\alpha_2 t} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

и переходя от t к T , получаем

$$E = \frac{R \left(\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} + 2 \ln \frac{T_{\max 2}}{T_{\max 1}} \right) T_{\max 1} T_{\max 2}}{T_{\max 1} - T_{\max 2}},$$

где R – газовая постоянная. Подстановка найденного значения E в любое из уравнений (1) дает величину постоянной C .

Приведенная формула позволяет рассчитывать энергию активации выделения по разнице температур максимумов скорости выделения ($T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$) при различных постоянных скоростях нагревания образцов (α_1 и α_2).

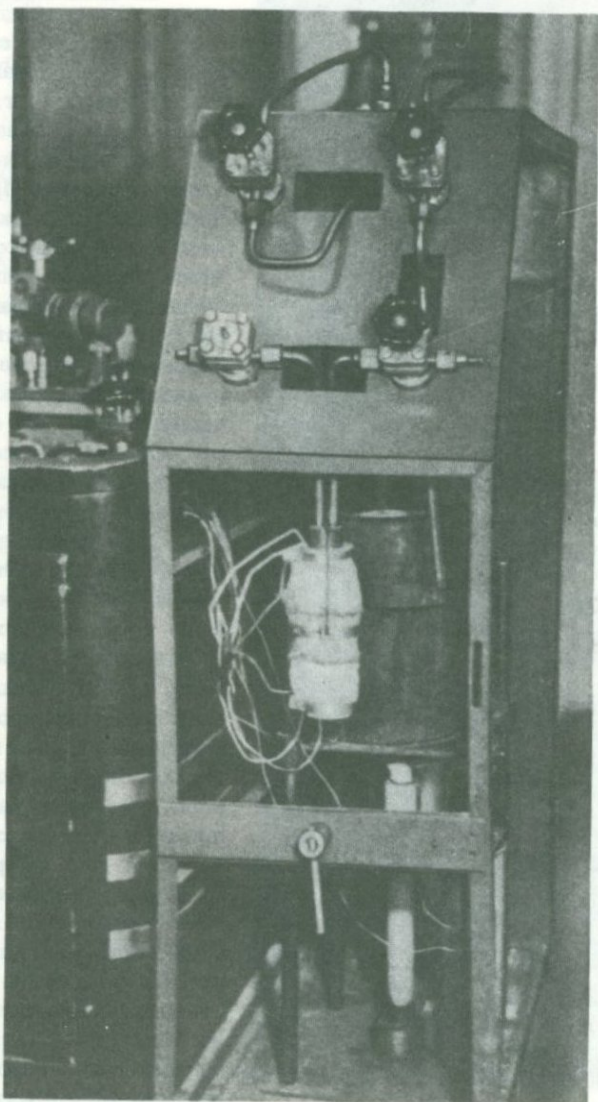


Рис. 1. Внешний вид приставки для динамического отжига.

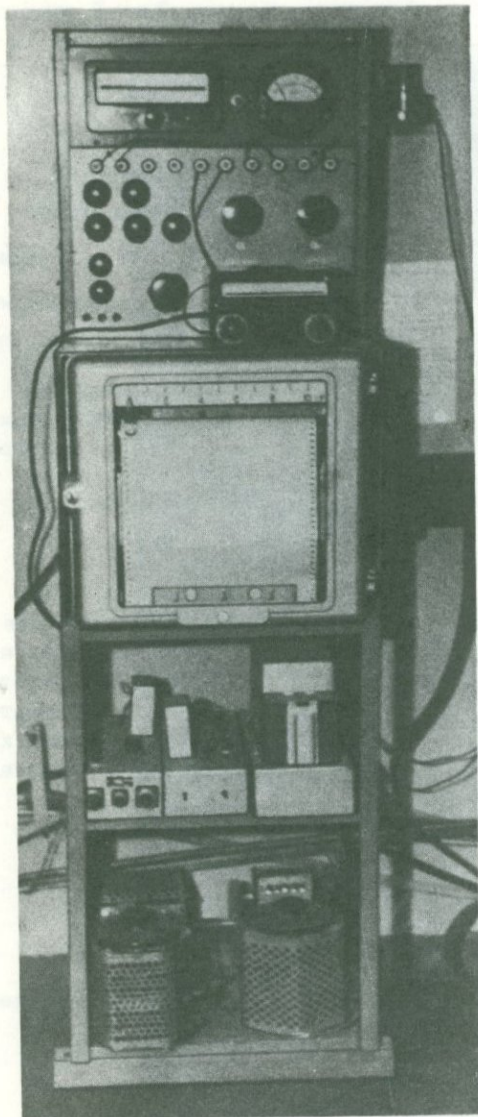


Рис. 2. Внешний вид измерительной стойки.

Методика эксперимента. Опыт сводится к непрерывной регистрации ионного тока в зависимости от времени, т.е. температуры образца, при постоянной скорости его нагревания. Принципиальная схема эксперимента динамического отжига была уже описана. Однако в настоящее время система значительно усовершенствована и стандартизирована. В связи с этим мы полагаем полезным описать применяемое экспериментальное оборудование.

Для практического осуществления метода динамического отжига была собрана специальная напускная приставка (рис. 1, 2), соединяющаяся с масс-спектрометром. Вакуумная схема приставки, позволяющей проводить отжиг образцов при заданных скоростях нагрева, дана на рис. 3. С целью уменьшения органических фонов в камере масс-спектрометра приставка собрана на вакуумных соединениях из нержавеющей стали, использованы сильфонные вентили ДУ-6. Для неразъемных соединений применяются спаи металл-стекло-кварц. Очистка выделяющегося Ar^{40} проводится при помощи ловушки 12, охлаждаемой смесью спирта и сухого

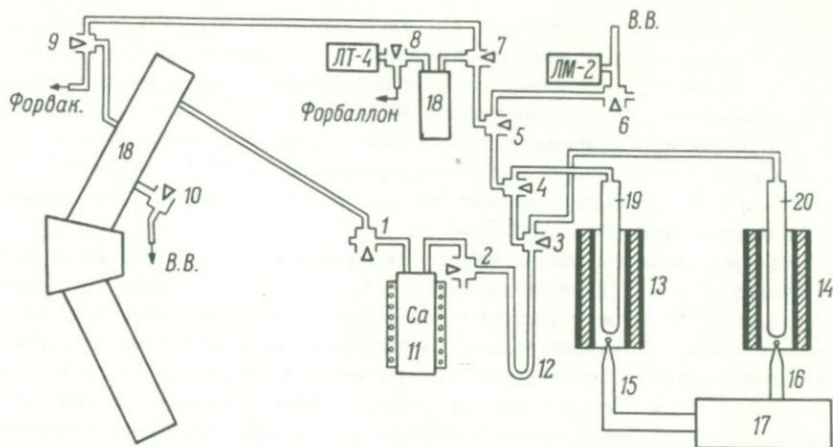


Рис. 3. Вакуумная схема приставки для динамического отжига.

1-10 - сифонные вентили; 11 - кальциевый барботаж; 12 - ловушка, охлаждаемая смесью спирта с сухим льдом; 13, 14 - платиновые печи; 15, 16 - термопары; 17 - Р-306; 18 - камера масс-спектрометра; 19, 20 - кварцевые трубки.

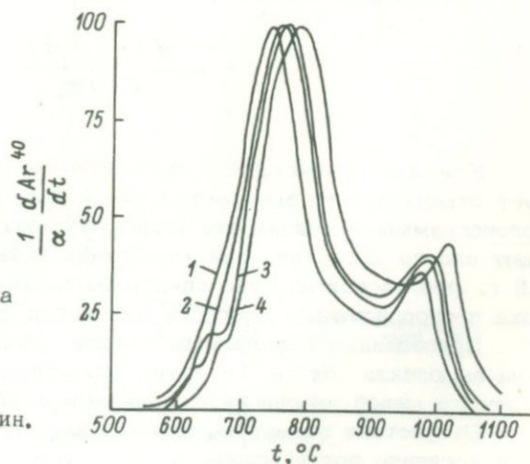


Рис. 4. Аргонграмма биотита Панфиловой Варакы.

1 - $\alpha = 4.3$; 2 - 5.58;
3 - 7.43; 4 - 11 град/мин.

льда, и кальциевого барбатора 11, нагреваемого до температуры 500°C. Напуск газа в ионный источник осуществляется через вентиль 1. Применение подобной схемы позволило снизить фоны в камере масс-спектрометра на массе 40 до $(1-2) \cdot 10^{-13}$ а, что в свою очередь повысило чувствительность прибора и дало возможность анализировать образцы с малым содержанием Ar^{40} ($\sim (1-5) \times 10^{-6}$ см³/г). Полезный сигнал составляет не менее 10^{-12} а в течение опыта. Вес образца 0.01-1 г.

Нагрев навески, помещенной в кварцевую трубку 19, 20, осуществляется в платиновых печах 13, 14, способных давать температуру до 1400°C. Предусмотрена возможность перемещения печи от опыта к опыту в горизонтальном и вертикальном направлениях. Визуальный контроль проводится через специальное отверстие в боковой стенке печи. Напряжение на обмотку печи снимается с выхода автотрансформатора, контакт которого равномерно вращается синхронным двигателем с редуктором, допускающим ступенчатое изменение передаточного числа.

Изменение температуры в процессе опыта проводится при помощи Pt - Pt - R термпары 15 по методу компенсации, для чего используется низкоомный постоянный тока потенциометр Р-306.

Изменения ионного тока в течение опыта фиксируются на самописце ЭПП-09. В качестве примера на рис. 4 приводятся аргонограммы одного из биотитов при различных скоростях нагревания α . Отчетливо проявляются две температурные области выделения, которым соответствуют вычисленные энергии активации 48 ± 4 и 69 ± 6 ккал./моль. Далее представляется возможным определить константу c - частотный фактор решетки и вычислить фундаментальную функцию распределения по энергиям активации:

$$F_0 = \frac{d Ar^{40} / dt}{Rf (ct)}$$

Учитывая возможность интегрирующего действия прибора, следует отметить, что выбирается такой режим работы, когда характер аргонограммы и максимумы температур отдельных пиков не изменяют своего положения при колебаниях навески минерала от 0.01 до 0,3 г. Это обстоятельство свидетельствует об изменении ионного тока пропорционально скорости выделения аргона.

Приведенные газограммы кварца (рис. 5) с явным максимумом выделения He и Ar путем декриптации пузырьков свидетельствуют о малой инерционности применяемой установки.

Отсутствие заметного влияния интегрирующего действия прибора косвенно подтверждено в ряде случаев сравнением ширины экспериментальных и теоретических кривых.

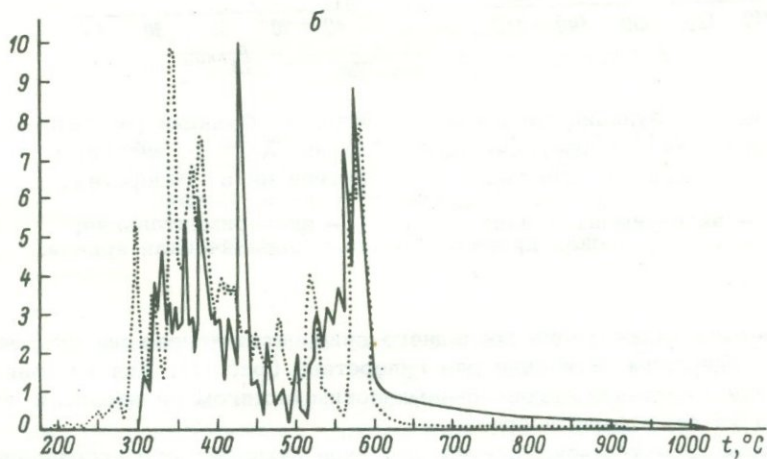
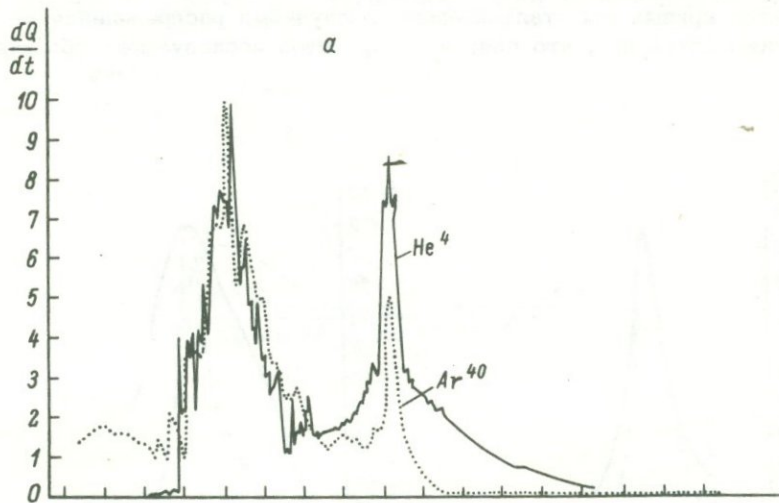


Рис. 5. Гелиеграммы и аргонограммы кварца из пегматита
Вольни (коллекция Е.Е. Лазаренко).

а - центральная; б - боковая часть кристалла.

В качестве примера приводятся теоретическая и экспериментальная функции распределения по энергиям активации выделения Ne^4 из эгирина (рис. 6). Из рисунка видно удовлетворительное совпадение расчетной и экспериментальной кривых. При несовпадении подобных кривых мы сталкиваемся со случаями распределения по энергиям активации, что связано с природой исследуемого объекта.

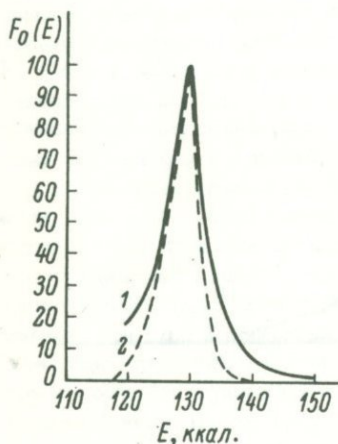


Рис. 6. Функции распределения Ne^4 по энергиям активации в эгирине.

1 - экспериментальная;
2 - теоретическая кривая.

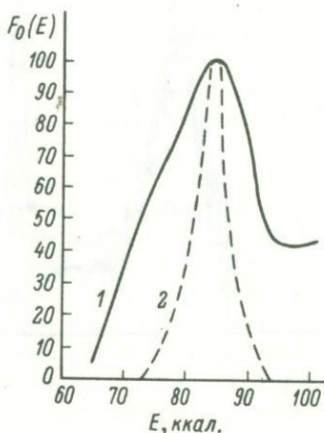


Рис. 7. Функции распределения Ar^{40} по энергиям активации в гиперстене.

1 - экспериментальная;
2 - теоретическая кривая.

В качестве иллюстрации последнего приводится кривая распределения по энергиям активации для гиперстена (рис. 7). При изучении кинетики выделения аргона динамическим отжигом не вводится поправка на атмосферный аргон.

Как известно, существуют два вида атмосферного аргона: сорбированный минералом и попадающий в аппаратуру вследствие недостаточной герметичности или вследствие проникновения через кварц реакционной трубки во время нагревания в течение опыта. Сорбированный аргон в условиях изотермического прогрева обычно выделяется при температуре не более $200-300^\circ\text{C}$, при динамическом отжиге не более 400°C . Это ясно видно из рис. 8, а, на котором представлены кривые выделения аргона из специально подобранных минера-

лов с максимально высоким содержанием атмосферного аргона (до $200 \cdot 10^{-9}$ г/г). Температура максимума выделения находится в пределах 300–400°C, после чего количество аргона атмосферного происхождения уменьшается. Радиогенный аргон обычно только начинает выделяться в этой области температур. Поэтому в процессе экспе-

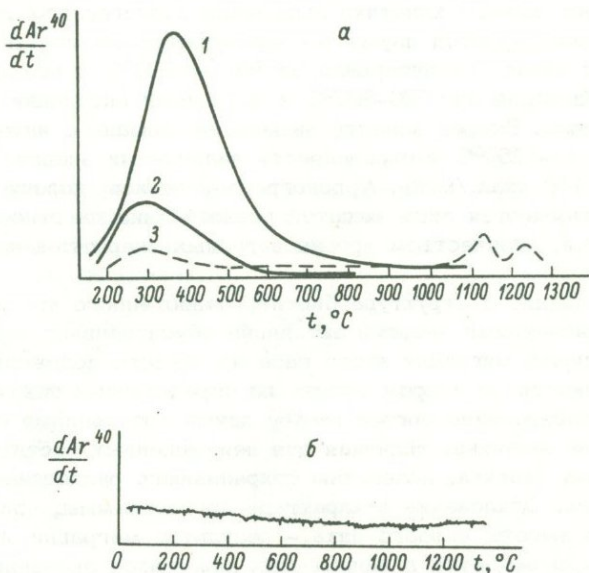


Рис. 8. Аргонogramмы минералов с большим количеством сорбированного аргона (а) и воздушный аргон в холостом опыте (б).

1 — диопсид; 2 — стекло; 3 — амфибол.

римента низкотемпературные пики ($t < 400^\circ\text{C}$), связанные с выделением атмосферного аргона, обычно не принимались во внимание.

Следует также помнить, что приведенные кривые связаны с экстраординарно большими количествами атмосферного аргона. В анализируемых нами минералах, особенно в слюдах, количество атмосферного сорбированного аргона не превышает 1–2% от количества радиогенного аргона и не может повлиять на кривые отжига.

Возможность проникновения аргона из воздуха учитывается проведением холостого опыта. На рис. 8, б приводится запись холостого опыта по изотопу Ar^{40} на шкале 50 мв при нагревании кварцевой трубки до 1380°C . Отчетливо видно отсутствие натекания.

Аргонограммы биотитов. На рис. 9, 10, а, 11, а, 12 и 13 представлены кривые кинетики выделения аргона из биотитов различных месторождений. Скорость выделения газа отложена в относительных единицах и для удобства иллюстрации кривые смещены параллельно оси абсцисс.^х Приведенные кривые относятся к типичным по химическому составу и оптическим константам неизменным биотитам.

Как видно, кривые кинетики выделения радиогенного аргона из биотитов характеризуются двумя температурными областями выделения. Первая область в интервале от 600 до 900°C с максимальной скоростью выделения при 700–800°C и энергиями активации от 36 до 70 ккал./моль. Вторая область выделения связана с интервалом температур 1110–1250°C и определяется величинами энергии активации от 70 до 160 ккал./моль. Аргонограммы четкие, хорошо воспроизводимые, отличаются лишь высотой первого пика по отношению ко второму, т.е. количеством аргона в разных энергетических положениях.

Существование в структуре биотита радиогенного аргона с различными значениями энергий активации обуславливает возможность независимой миграции этого газа из первого положения при полной сохранности во втором вплоть до определенных температур.

Если распределение аргона между двумя состояниями есть некая постоянная величина, типичная для неизменных биотитов, то и аргонограмма биотита, полностью сохранившего радиогенный аргон, стандартна. Отклонение в характере аргонограммы, приводящее к уменьшению высоты первого пика, — результат миграции Ar^{40} из минерала, что выражается в заниженных кажущихся значениях $K-Ar$ возраста.

Таким образом, сама аргонограмма может служить критерием реальности $K-Ar$ возраста биотита. Для выяснения этого вопроса необходимо изучить закономерности изменения характера аргонограмм в зависимости от доли потери радиогенного продукта. Подходящими природными моделями являются зоны контактового метаморфизма. Одна из них, зона контакта гнейсов Беломорья с ультраосновной интрузией Озерная Варака, была тщательно изучена геолого-петрографически и геохронологически (Морозова, Спрингсон, Алферовский, 1972).

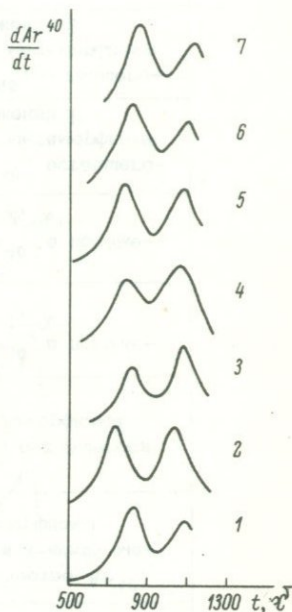
На рис. 9 представлены аргонограммы биотитов. Образцы расположены по мере удаления от контакта. Возраст, определенный $K-Ar$ методом, закономерно меняется от $1780 \cdot 10^6$ лет (вдали от контакта, на расстоянии 1320 м) до возраста внедрения интрузии $408 \cdot 10^6$ лет (220 м от контакта). Характер аргонограммы также

^х Для расчета энергий активации использовались аргонограммы, снятые при различных скоростях нагревания α . Однако приводятся кривые, снятые при одной скорости опыта.

последовательно изменяется по мере приближения анализируемого биотита к контакту. Отмечается тенденция к уменьшению количества аргона в первом положении по отношению ко второму. Это иллюстрируется уменьшением высоты первого пика по отношению ко второму и особенно отчетливо видно при сравнении кривых 3, 4 и 6, 7

Рис. 9. Аргонограммы биотитов из зоны контакта гнейсов Беломорья с интрузией Озерная Варака (коллекция Н.И. Яскевич).

	Расстояние от контакта, м	Возраст, 10^6 лет
1	220	418
2	370	758
3	525	1380
4	675	1550
5	820	1615
6	1120	1725
7	1325	1780



(исключение составляет обр. 2). Кинетика выделения из полностью омоложенного биотита 1 аналогична кинетике выделения аргона из минералов, не затронутых воздействием интрузии (6, 7).

Эффект относительного уменьшения вследствие потерь при метаморфизме количества аргона в первом положении, запечатленный в снятой аргонограмме, частично затушеван благодаря присутствию аргона, накопленного за $400 \cdot 10^6$ лет, вклад которого увеличивается по мере уменьшения „кажущегося“ возраста. Соответствующие расчеты, представленные в таблице, позволяют вычесть этот вновь образованный за $400 \cdot 10^6$ лет аргон и восстановить последовательность выделения аргона независимо из двух положений биотита. При расчетах за первоначальное неизменное наложенными процессами распределение аргона между двумя положениями принималось распределение в обр. 1 и 7 (соответственно 54 и 46% от общего количества). Таким образом, в результате исследования была установлена взаимосвязь между характером аргонограммы и заниженными значениями возраста, определенного К-Аг методом.

	Номер образца													
		Расстояние от контакта, м	Кол-во $Ar^{40} \cdot 10^{-4}$, см ³ /г	Кол-во Ar^{40} к моменту метаморфизма ($400 \cdot 10^6$ лет)	Кол-во Ar^{40} в положении 1 к моменту метаморфизма	Кол-во Ar^{40} в положении 2 к моменту метаморфизма	Общее количество Ar^{40} , оставшегося к концу метаморфизма	Доля Ar^{40} , оставшегося к концу метаморфизма	Кол-во ^x Ar^{40} в положении 1, %	Кол-во ^x Ar^{40} в положении 2, %	Кол-во Ar^{40} , оставшегося к концу метаморфизма в положении 1	Кол-во Ar^{40} , оставшегося к концу метаморфизма в положении 2	Доля Ar^{40} , оставшегося к концу метаморфизма в положении 1	Доля Ar^{40} , оставшегося к концу метаморфизма в положении 2
-	Интрузия		1,11	-	-	-	-	-						
1	220	1,31	-	-	-	-	0-0,05							
2	370	2,83	7,61	4,10	3,50	1,47	0,19	53	47	-	-	-	-	-
3	525	5,77	7,13	3,85	3,28	4,50	0,63	51	49	0,71	0,77	0,17	0,22	
4	675	6,60	6,84	3,74	3,20	5,50	0,79	42	58	1,73	2,77	0,45	0,85	
5	820	7,82	7,69	4,15	3,54	6,45	0,84	42	58	2,30	3,26	0,61	1,00	
6	1060	7,70	7,08	3,82	3,26	6,44	0,91	50	50	3,18	3,28	0,77	0,93	
7	1325	8,80	7,47	4,03	3,44	7,47	1,00	50	50	3,25	3,19	0,85	0,98	
								54	46	4,03	3,44	1,00	1,00	

^x Рассчитано взвешиванием соответствующих площадей по аргонограммам.

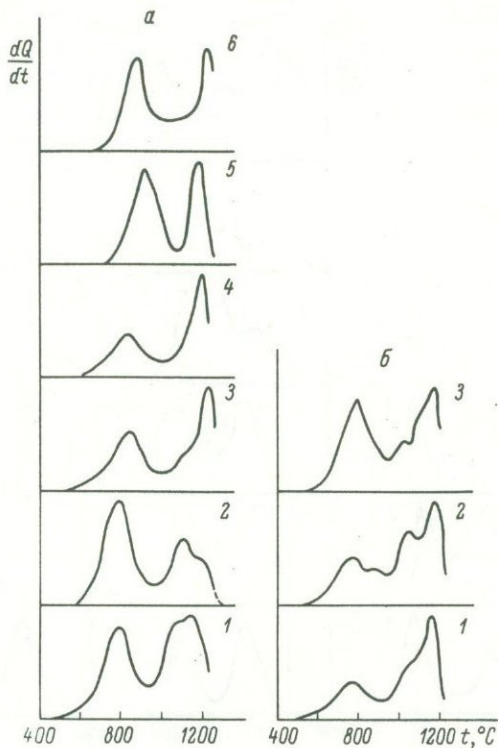


Рис. 10. Аргонogramмы биотитов из зоны контакта архейских гнейсов Алдана с интрузией Голец Батько (коллекция Л. П. Никитиной).

а - неизменные биотиты; 1 - из контакта; 2 - 40 м от контакта; 3 - 330; 4 - 550; 5 - 880; 6 - 1350 м; б - биотиты, измененные в гипергенных условиях; 1 - 130 м от контакта; 2 - 160; 3 - 1350 м.

Аргонogramмы биотитов, не затронутых изменениями, характеризуются большей или равной высотой первого пика по отношению ко второму. Обратное соотношение пиков - результат потери в течение прошлой термической истории минерала. Недостаточное пока количество экспериментальных данных не позволяет окончательно решить вопрос о характере неизменной „эталонной“ кривой

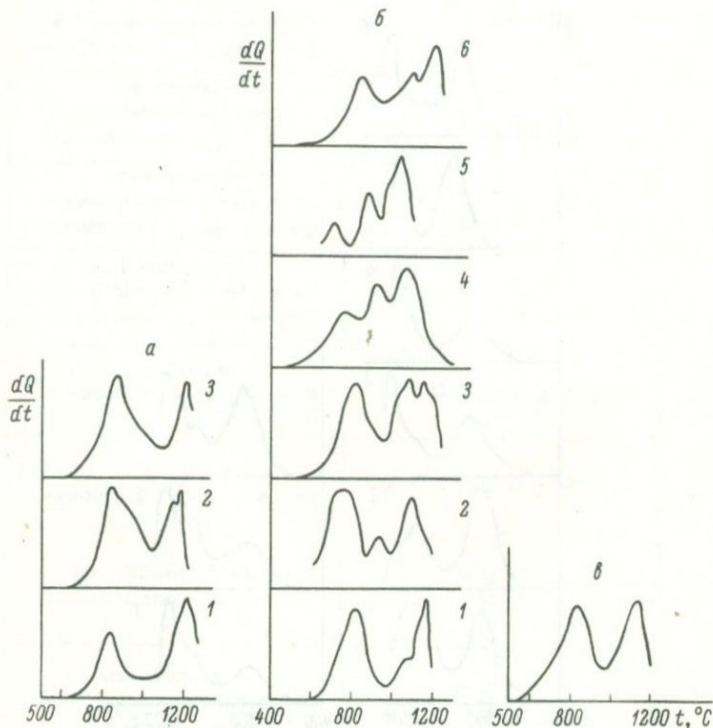


Рис. 11. Аргонограммы биотитов из зоны контакта архейских гнейсов Алдана с интрузией Голец Паленый.

а - структурно неизмененные биотиты: 1 - интрузия; 2 - 1600 м; 3 - 1350 м от контакта; б, в - химически измененные биотиты.

биотита. В связи с этим исследовались биотиты других районов из зон контактового метаморфизма. На рис. 10 и 11 помещены аргонограммы биотитов из зон контактового метаморфизма архейских гнейсов с молодыми интрузиями Голец Батько и Голец Паленый (Алдан). На рис. 10, а кривые 6 и 5 с двумя равновеликими пиками принадлежат биотитам, удаленным от контакта на расстоянии 1350 и 800 м, с истинными K-Ar возрастами $1900 \cdot 10^6$ лет.

Кинетика выделения аргона из биотита, омоложенного полностью в процессе метаморфизма с возрастом $165 \cdot 10^6$ лет (возраст интрузии по валовой пробе и микроклину равен $170 \cdot 10^6$ и $180 \cdot 10^6$ лет)

описывается кривой 2. По характеру выделения аргона кривая 2 не совсем аналогична кривым 5 и 6, так как в ней количество аргона в первом положении несколько больше, чем во втором. Аргонограмма биотита из контакта (1) свидетельствует о некоторой потере Ar^{40} (первый пик относительно ниже). Соответственно и возраст биотита $140 \cdot 10^6$ лет меньше возраста интрузии Батько, оцененного нами в $170 \cdot 10^6$ лет. Для биотитов с кажущимся возрастом 300×10^6 лет на расстояниях 550 и 300 м от контакта (кривые 4 и 3)

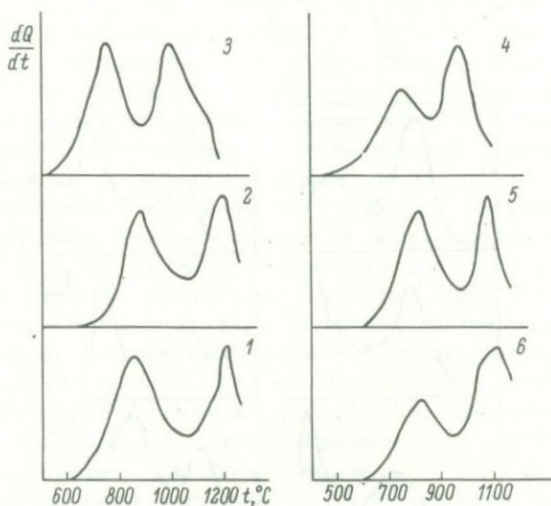


Рис. 12. Аргонограммы биотитов из разных районов.

1-3 - Кировоградский массив (коллекция В.Г. Кушева); 4, 5 - Алдан (коллекция М.М. Мануйловой); 6 - Мончегундра (коллекция В.А. Масленикова).

первый пик на аргонограмме значительно ниже второго. Таким образом, в исследованной зоне, так же как и в зоне контакта с интрузией Озерная Варака, наблюдается взаимосвязь между характером кривых выделения аргона и степенью нарушения отношения Ar/K . Относительное уменьшение количества Ar^{40} в первом положении - результат термической истории минерала.

Сказанное подтверждается и кривыми рис. 11, а, на котором изображены аргонограммы биотитов из гнейсов в районе контакта с

интрузией Голец Паленый. Один из биотитов (кривая 1) взят из самой интрузии. Однако значение возраста этого минерала (127×10^6 лет) занижено по сравнению с временем кристаллизации сиенитов, и соответственно этому на аргограмме данного биотита количество аргона в первом положении меньше, чем во втором. Два

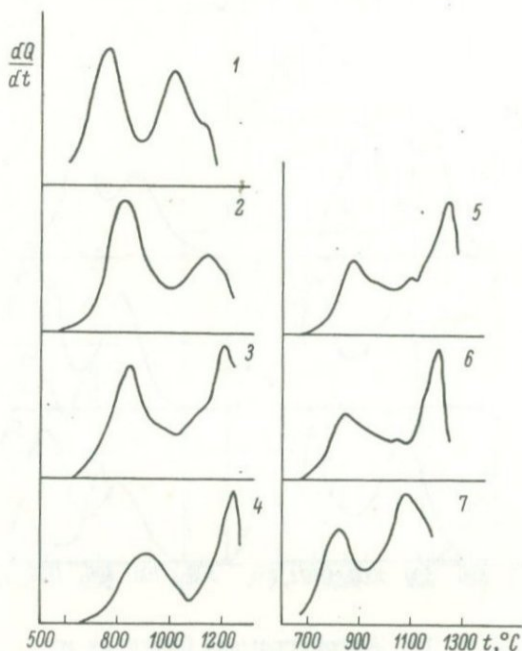


Рис. 13. Аргограммы биотитов из массива Умба, Кольский полуостров (коллекция Р.З. Левковского).

1-3 - термически неизмененные; 4-7 - термически потерявшие Ar^{40} .

других образца характеризуются истинными значениями возраста ($1800 \cdot 10^6$ лет) и соответствующими стандартными аргограммами (кривые 2, 3).

Аргограммы биотитов самого различного местонахождения в основном подтверждают найденные закономерности. Это иллюстрируется биотитами Кировоградского массива, Алдана, Мончетундры, Кольского полуострова. Согласно геолого-петрографическим данным,

слюда 3 (рис. 12) с возрастом $1650 \cdot 10^6$ лет, определенным К-Аг методом, образовалась метасоматически по граниту с возрастом $2100 \cdot 10^6$ лет, определенным уран-свинцовым методом. Аргограмма слюды 3 не противоречит представлению о полной сохранности Ar^{40} с момента кристаллизации минерала. Кривые 2 и 1 рис. 12 принадлежат слюдам тех же гранитов без видимых метасоматических изменений. По данным К-Аг метода их возраст ($1900 \cdot 10^6$ лет) несколько занижен, и представленные аргограммы несут следы потерь. Кривые 4 и 6 рис. 12 также принадлежат биотитам с заниженными значениями возраста. Следует обратить внимание на аргограмму 6 рис. 12, согласно которой отмечаются потери аргона данной слюдой при значении возраста $1960 \cdot 10^6$ лет. Обычно значения возраста, определяемые К-Аг методом, в интервале $(1800 \pm 2000) \cdot 10^6$ лет связывают с процессами регионального метаморфизма, охватившего в это время большую часть Балтийского щита. Однако аргограмма 6 указывает на реликтовый характер исследуемой слюды и на случайное совпадение ее кажущегося омоложенного значения возраста с временем регионального метаморфизма.

Аналогичные выводы следуют из рассмотрения аргограмм биотитов (рис. 13) из гранитов рапакиви Умбского массива (Кольский полуостров) со значениями возраста $(1700 \pm 1900) \cdot 10^6$ лет (К-Аг метод). Реальность этих датировок подтверждается кинетическими кривыми 1-3. Аргограммы 4-7 свидетельствуют о нарушении Ar/K отношения. Одна из слюд, согласно геологическим представлениям (Р.З. Левковский, 1970 г.), извлечена из включения в граните. Относительно других образцов подобных геолого-петрографических суждений, к сожалению, нет.

Метод динамического отжига позволяет изучать различные процессы, связанные с разложением твердых тел, в том числе и процессы дегидратации, приводящие в слюдах к выделению водорода за счет реакции окисления двухвалентного железа водой (Герлинг, Петров, Кольцова, 1966). Как известно, метаморфизм сопровождается дегидратацией. Но в природных условиях возможен и последующий обратный процесс гидратации ранее обезвоженных слюд, уничтожающий следы предыдущих изменений. Таким образом, только кинетические кривые выделения радиогенных газов являются метками необратимых изменений в термической истории минералов.

Все вышеизложенное было направлено на выяснение зависимости между характером аргограмм и степенью нарушения Ar/K отношения. Было показано, что аргограммы биотитов, будучи индикатором умеренных термических изменений минералов, являются своеобразным критерием достоверности значений их датировок К-Аг методом.

Однако аргография минералов, в основе которой лежит изучение процессов отжига дефектов, безусловно является одним из чувствительных методов анализа структурного состояния вещества.

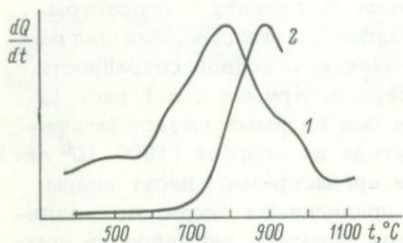


Рис. 14. Аргонограммы мусковита, измененного настригом (1) и истирением (2), $\alpha = 11$ град./мин.

Об этом убедительно свидетельствовали опыты по истиранию слюд (Герлинг, Морозова, Курбатов, 1961), приводящие к изменениям их кристаллической решетки, что подтверждалось соответствующими изменениями их рентгенограмм и аргонограмм. Кривые кинетики выделения аргона растягивались по температурному интервалу, обнаруживая широкие спектры энергий активации.

Рис. 14 иллюстрирует эти изменения.

Аргонограммы естественных биотитов с нарушенной структурой представлены на рис. 10, б, 11, б, в, 15, 16. Биотиты рис. 15 хлоритизированы, их аргонограммы размыты по температурному интервалу и характеризуются появлением третьего пика. Подобные многопиковые аргонограммы получены в случае слюд, измененных в гипергенных условиях, ожелезненных и лимонитизированных. Это кривые 1-3 рис. 10, б, рис. 11, б, 15, 16. Для некоторых биотитов изменения подтверждаются значительным выносом калия. Кривые 1-3 рис. 10, в относятся к биотитам с содержанием калия 5% вместо 7% для слюд вдали от контакта. Кривые рис. 11, б (4, 5) принадлежат биотитам с концентрацией калия 1,58 и 1,33%. Интересно отметить, что сложная аргонограмма 1 рис. 11, б относится к измененному биотиту с содержанием калия 4,38% и K-Ar возрастом $1130 \cdot 10^6$ лет. Аргонограмма рис. 11, в соответствует фракции, оставшейся после дополнительной очистки образца с содержанием калия 1,86% и возрастом $730 \cdot 10^6$ лет.

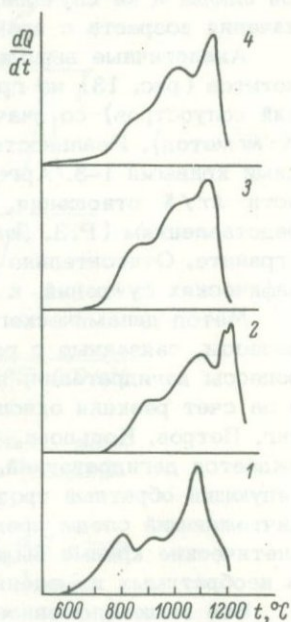


Рис. 15. Аргонограммы хлоритизированных биотитов.

1 - Алдан (коллекция М.М. Мануйловой);
2-4 - Мончетундра (коллекция В.А. Масленникова)..

Следовательно, сложный характер кинетики выделения аргона на кривой 1 рис. 11, б объясняется новообразованиями по биотиту.

Таким образом, очевидно, что наложенные процессы, приводящие к изменению химического состава биотита или образованию новых минералов по нему, отражаются в характере аргонограмм, усложняя вид кинетической кривой (трехпиковые аргонограммы заменяют дупиковые).

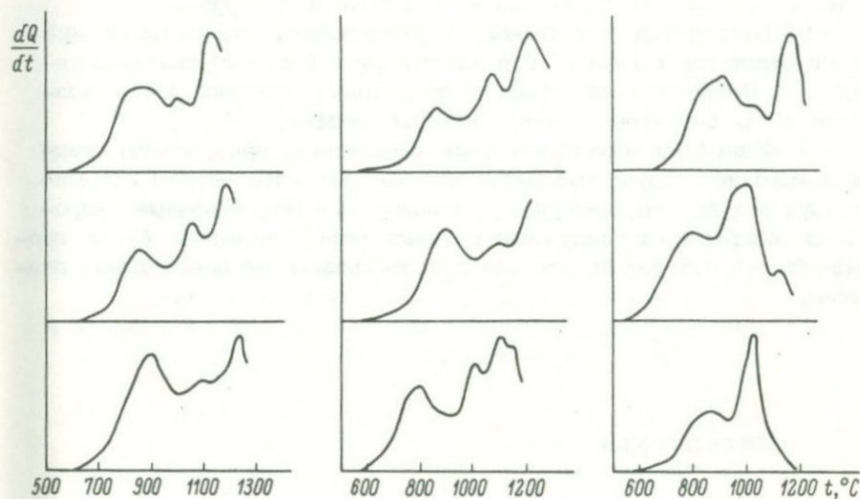


Рис. 16. Аргонограммы деформированных биотитов из гранитов рапакиви (коллекция Р.З. Левковского).

Аналогичные аргонограммы, характеризующиеся тремя максимумами выделения, были получены для деформированных биотитов из протерозойских гранитов северо-запада Кольского полуострова (рис. 16). Никаких других химических и геолого-петрографических изменений обнаружено не было. Вопрос относительно интерпретации возраста требует специального обсуждения.

В настоящее время невозможно идентифицировать отдельные виды структурных дефектов, вызывающих изменение характера аргонограмм. Дальнейшие шаги в этом направлении позволит сделать комплексное применение МТА в сочетании с рентгеновским, инфракрасным и мессбауэровским методами анализа структуры твердых тел.

В заключение резюмируем все вышеизложенное.

1. Систематизация кривых кинетики выделения радиогенного аргона из биотитов позволила выделить два основных типа аргонограмм.

а) Один из них является результатом чисто термических потерь аргона. Аргонограммы этого типа характеризуются двумя максимумами выделения аргона в области температур от 600 до 1200°C.

Относительное количество аргона в первом положении свидетельствует о мере его сохранности в течение геологического времени. Аргонограмма первого типа рассматривается с точки зрения критерия реальности $K-Ar$ значения возраста минерала.

б) Второй тип аргонограмм характеризуется тремя максимумами выделения и вызывается химическими и структурными изменениями. Вопрос относительно интерпретации значений $K-Ar$ возраста таких биотитов остается дискуссионным.

2. Учитывая довольно частые исключения, приведенную классификацию не следует рассматривать как окончательную. Систематизируя результаты, авторы стремились выделить основные вопросы аргонографии, исследование которых тесно связано с $K-Ar$ геохронологией и будет безусловно способствовать ее дальнейшему развитию.

Литература

- Берг Л.Г. Газоволюметрия и ее перспективы в науке и практике. Изв. Казанск. филиала АН СССР. Сер. хим., 1956, № 3, с. 23.
- Герлинг Э.К., Левский Л.К., Морозова И.М. К вопросу о диффузии радиогенного аргона из минералов. - Геохимия, 1963, № 6, с. 539.
- Герлинг Э.К., Морозова И.М., Курбатов В.В. О сохранности радиогенного аргона в измельченных калийсодержащих минералах. - Геохимия, 1961, № 1, с. 39.
- Герлинг Э.К., Петров Б.В., Кольцова Т.В. Сравнительное изучение энергии активации выделения аргона и энергии дегидратации в амфиболах и биотитах. - Геохимия, 1966, № 4, с. 379.
- Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
- Жиров К.К., Кравченко М.П. Об избыточном аргоне в некоторых минералах. - Геохимия, 1970, № 11, с. 1349.

- Левский Л.К., Апруб С.В. Диффузия гелия, неона и аргона из метеоритов. Геохимия, 1970, № 10, с. 1243.
- Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., „Наука“, 1971.
- Морозова И.М., Спрингсон В.Д., Алферовский А.А. Физико-химические основы интерпретации дискордантных значений $K-Ar$ возраста в зоне контактного метаморфизма. - В кн.: Геохронол. рубежи и геол. эволюция докембрия Балт. щита. Л., „Наука“, 1972.
- Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М., Физматгиз, 1964.
- Пушкарев Ю.Д. Возможности использования аргонограмм при геологической интерпретации $K-Ar$ значений возраста. - В кн.: Геохронол. рубежи и геол. эволюция докембрия Балт. щита. Л., „Наука“, 1972.
- Erents K., Carter G. The mechanism of ion bombardment induced release of gas from tungsten. - Vacuum, 1966, vol. 17, N 4, p. 97-99.
- Gaulin C.A. A mass-thermal method for studying ablative polymer degradation mechanisms. - In: Thermal analysis, 1969, vol. 2, p. 1453, New York.
- Redhead P.A. Thermal desorption of gases. - Vacuum, 1962, vol. 12, N 4, p. 203.

Л.К. Левский, А.Н. Комаров

ИЗОТОПЫ ГЕЛИЯ, НЕОНА И АРГОНА
В ТРОИЛИТОВЫХ И ШРЕЙБЕРЗИТОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ
СИХОТЭ-АЛИНСКОГО МЕТЕОРИТА

Очевидно, что исследование содержания изотопов инертных газов в отдельных минералах по сравнению с анализом валовых образцов позволяет сделать более определенные выводы о генезисе как изотопов, так и минералов.

В этой связи представляется весьма важным исследование изотопов инертных газов в акцессорных минералах железных метеоритов. Одним из результатов таких исследований может быть определение возраста этих минералов и, возможно, железных метеоритов.

Первые попытки определения возраста железных метеоритов сделаны в классических исследованиях Ф.А. Панета (Paneth, 1954). Эти попытки были малоуспешными в связи с трудностями определения в то время малых содержаний урана и радиогенного He^4 в железо-никелевой фазе метеоритов.

Поэтому метод определения возраста железных метеоритов по отношению Ar^{40}/K^{40} (Stoenner, Zähringer, 1958) открыл новые возможности. Возрастные значения, полученные этим методом, превосходили принятый возраст солнечной системы - (4.6-4.7) x 10^9 лет и вызвали скепсис со стороны ряда исследователей и соответствующую критику экспериментальной стороны дела. Было поставлено под сомнение определение содержания радиогенного Ar^{40} , с одной стороны (Kaiser, Zähringer, 1968; Schultz e. a., 1970), с другой - обсуждалась возможность преимущественного (по отношению к аргону) вымывания калия из железных метеоритов и соответственного увеличения отношения Ar^{40}/K^{40} и возраста.

Последнее возражение, однако, не кажется убедительным. В самом деле, если речь идет о вымывании калия почвенными водами за время нахождения метеорита на земной поверхности, то, учитывая сравнительно высокую концентрацию растворенного в воде калия, следует скорее опасаться не уменьшения, а увеличения содержания калия. В случае применения водопроводной воды для охлаждения при распиловке метеоритов следует ожидать того же эффекта.^x

Наконец, насколько оправданно предположение о преимущественном вымывании и удалении калия по сравнению с радиогенным аргонном? Данные для земных минералов говорят о другом. Для слоистых минералов содержание калия за счет выщелачивания может быть уменьшено до 20% первоначального содержания, при этом, однако, отношение Ar^{40}/K^{40} сохраняется практически неизменным (Калп, 1964).

Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. Если сравнить результаты определений содержания калия, полученные методом нейтронной активации (Kaiser, Zähringer, 1969; Rancitelly e. a., 1967), с результатами исследования изотопного состава калия в тех же метеоритах (Voshage, 1967), то обнаруживается очевидное расхождение между ними.

При сравнительно высокой концентрации калия, которая измерена в первых работах, непонятно, каким образом было измерено

^x В работе В. Кайзера и И. Цэрингера (Kaiser, Zähringer, 1968) исследовалось выщелачивание калия из включений (шрейберзит и троилит) образца Сихотэ-Алинского метеорита (№ 2052), причем авторы отмечают, что исследованный ими образец не имел до этого контакта с водой. Последнее утверждение неверно (Л.Г. Кваша, личное сообщение). Поэтому с точки зрения изучения вымывания метеоритного калия результаты указанной работы не являются доказательными.

относительное увеличение K^{40} и K^{41} . Несложный расчет с использованием данных о выходе космогенных изотопов (Ar^{38}) для метеоритов Каньон Дьявола, Гундаринг, Картаге, Одесса и Хоба указывает на расхождение результатов на один-два порядка. Либо неверны масс-спектральные измерения калия (Voshage, 1967), что маловероятно, либо завышено (!?) содержание калия, полученное методом нейтронной активации.

Экспериментальные трудности при определении отношения Ar^{40} / K^{40} в железных метеоритах заставляют искать иные возможности для определения возраста железных метеоритов. Одной из таких возможностей является определение возраста троилитовых и шрейберзитовых включений по отношению радиогенного гелия к урану.

Эксперимент. Выделение аксессуарных минералов из железных метеоритов: троилита FeS и шрейберзита $(Fe, Ni)_3P$ — не представляет особых трудностей и осуществлялось простыми приспособлениями без применения растворителей. Последняя процедура нередко осуществляется для выделения мономинеральных фракций как в железных, так и в каменных метеоритах, однако она влечет за собой неконтролируемую потерю изотопов.

Выделенные троилит и шрейберзит, а также никелистое железо из тех же образцов метеорита подвергались расплавлению в танталовых ампулах непосредственного нагрева (Bieri e. a., 1966). Температура ампул достаточна для частичного или полного испарения навески вещества (0.1–0.2 г) на стенки вакуумного реактора. Дальнейшая очистка выделившихся газов проводилась на горячих $Si - SiO$ и Ca в высоковакуумной, цельнометаллической и полностью прогреваемой установке. В этой же установке проводился ступенчатый отжиг образцов. Температура определялась по току накала при использовании предварительной градуировки ампул оптическим пирометром (точность градуировки $\pm 50^\circ C$).

Изучение изотопного состава гелия, неона и аргона проводилось на масс-спектрометре MS-10, присоединенном к установке и работавшем в статических условиях. Точность измерения изотопного состава 1–3%. Точность измерения абсолютных содержаний методом высоты пика 15%. В течение всей работы масс-спектрометр градуировался для определения абсолютной чувствительности и дискриминационных эффектов исследованием образцов железного метеорита Арус и небольших порций газов атмосферы. Дискриминация, зависящая от развертки по ускоряющему напряжению и от давления в системе напуска, составляет $\sim 1\%$ на 1 Мэв. При измерении содержания гелия и неона аргон вымораживался на активированном угле при температуре $-196^\circ C$. Пониженное ионизирующее напряжение (38 в) уменьшает уровень фона на массе, образующегося за счет сигнала CO_2^{++} .

Вклад фонового пика N_2^{18O} на массе 20 был незначителен и учитывался по основному пику N_2^{16O} . Для изотопов аргона в слу-

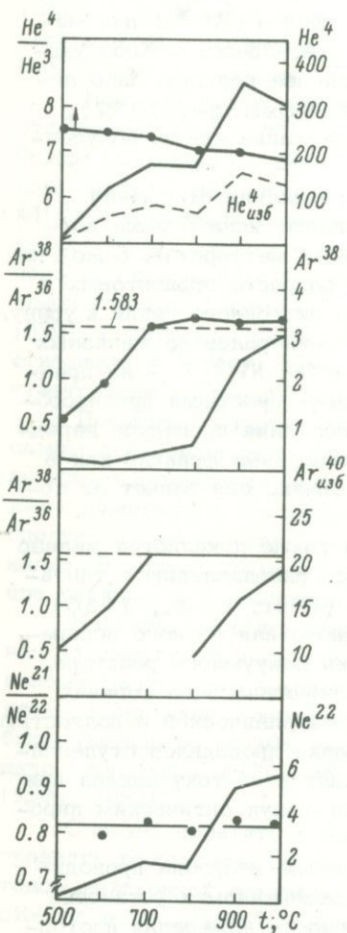


Рис. 1. Данные ступенчатого отжига редких газов в троилите № 2052.

Концентрация газов (сплошная линия) дана в 10^{-8} см³/г (правая ось). $He^4_{изб}$ и $Ar^{40}_{изб}$ — содержание изотопов за вычетом доли спалогенных.

чае необходимости вводилась поправка на соответствующие углеродородные примеси. Фон за счет $HC\bar{L}$ практически незаметен.

Характерной особенностью прибора MS-10 является полное отсутствие «памяти», обязанное низкому ускоряемому напряжению (100 в для изотопов неона и 70 в для изотопов аргона). Уровень холостого опыта по аргону составляет: для низкотемпературного опыта — $(3-6) \cdot 10^{-9}$, для высокотемпературного — $(1-3) \cdot 10^{-8}$ см³ аргона. Уровень холостого опыта по гелию и неону ниже чувствительности прибора.

Определение содержания урана производилось на порошковых пробах, вводимых в контакт с детектором осколков деления и облучаемых в нейтронном потоке ядерного реактора. В качестве детектора использовался синтетический флюгопит. Более подробно методика определения урана изложена в работе одного из авторов (Комаров, Сквородкин, 1969). Концентрация урана, измеренная для внутренних частей кристаллов троилита № 2052, составляет $0.9 \cdot 10^{-10}$ г/г. В то же время для наружных частей, где примесь постороннего урана вполне возможна, концентрация урана достигает $14 \cdot 10^{-10}$ г/г. Наши данные удовлетворительно согласуются с величиной $4.7 \cdot 10^{-10}$ г/г, полученной для других образцов троилита Сихотэ-Алиня (А.К. Лаврухина, частное сообщение). Результаты измерений содержания изотопов гелия, неона и аргона приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1. В табл. 1 также приводятся соответствующие данные для метеорита Маунт Эдит (Begemann, 1965).

Таблица 1

Содержание изотопов инертных газов в Сихотэ-Алинском метеорите, 10^{-8} см³/г

Метеорит	Минерал	He ³	He ⁴	Ne ²¹	Ar ³⁸	$\frac{He^3}{Ar^{38}}$	$\frac{Ar^{38}}{Ne^{21}}$	$\frac{He^4}{He^3}$	He ⁴ _{изб}
№ 2093	FeNi	258	1030	3.0	13.1	19	4.4	4.00	-
	FeS	312	2210	17.5	9.1	33	0.52	7.07	960
№ 2052	FeNi	178	728	2.8	11.0	16	4.0	4.08	-
	FeS	189	1330	13.9	7.2	26	0.52	6.90	560
№ 1687	FeNi	31	150	0.4	2.0	16	5.0	4.65	-
	FeS	38	1230	3.4	1.6	24	0.47	30.5	1050
№ 7010	FeNi	117	490	1.8	8.4	14	4.7	4.20	-
	(FeNi) ₃ P	119	546	5.1	5.7	21	1.1	4.60	50
Маунт Эдит. (Begemann, 1965)	FeNi	500	1865	7.0	32.0	16	4.6	3.74	-
	FeS	555	3260	36.3	20.5	27	0.57	5.90	1150

Таблица 2

Результаты ступенчатого отжига троилита № 2052
(Сихотэ-Алинь), 10^{-8} см³/г

Температура, °С	He ³	$\frac{\text{He}^4}{\text{He}^3}$	He ⁴ _{изб}	Ar ³⁸	$\frac{\text{Ar}^{38}}{\text{Ar}^{36}}$	Ar ⁴⁰ _{изб}
500	≤1.7	≥7.50	6	0.024	0.396 (0.555)	-
600	16.5	7.45	56	0.13	0.764 (0.975)	-
700	23.5	7.37	82	0.43	1.36 (1.60)	-
800	21.4	7.10	69	0.61	1.53 (1.71)	9
900	48.6	7.08	160	2.66	1.59 (1.64)	16
Расплавление образца	42.8	6.92	134	3.30	1.62 (1.66)	18
Сумма или среднее	165	7.1	507	7.6	(1.63)	43

Обсуждение. Выход He³ в троилите несколько выше по сравнению с железо-никелевой фазой. Расчет дает значение $\frac{\sigma_{\text{He}_3(\text{Fe})}}{\sigma_{\text{He}_3(\text{S})}} = 1.4$ (среднее по всем образцам), что соответствует отношению поперечных сечений ядер железа и серы $\sqrt[3]{\frac{56}{32}} = 1.45$. Выход Ar³⁸ закономерно меньше в троилитовой фазе за счет относительного уменьшения числа ядер железа.

При рассмотрении данных табл. 1 заметно значительное увеличение выхода Ne²¹ в троилите и шрейберзите по сравнению с железо-никелевой фазой. Это естественно объясняется увеличенным содержанием легких ядер серы и фосфора. Вычисленное из данных табл. 1 отношение $\frac{\sigma_{\text{Ne}^{21}(\text{S})}}{\sigma_{\text{Ne}^{21}(\text{Fe})}}$ составляет 7.3, 6, 10, 7 для обр. 2093, 2052, 1687, 7010 соответственно. Для метеорита Маунт Эдит это отношение равно 7.3.

Приведенные значения находятся в разумном согласии с имеющимися данными для мишеней. В то же время для троилита из метеорита Дилфонтейн (Fireman, De Felice, 1968) и Грейт Намакуланд (Alexander e. a., 1968) величина отношения $\frac{\sigma \text{Ne}^{21}(\text{S})}{\sigma \text{Ne}^{21}(\text{Fe})}$ равна 4.2 и 2.2 соответственно. Эти данные трудно объяснить с

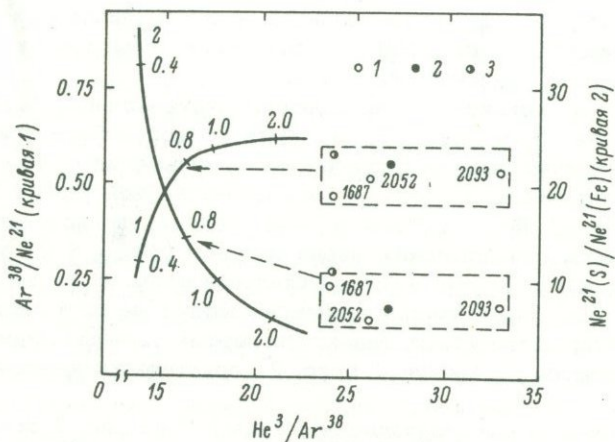


Рис. 2. Отношение изотопов редких газов в троилитах.

Цифры на кривых обозначают энергию протонов (ГэВ). Область экспериментальных данных ограничена пунктирными линиями. 1 - Сихотэ-Алинь; 2 - Маунт Эдит (Begemann, 1965); 3 - Еленовка (Bochsler e. a., 1969).

точки зрения результатов реакций на ускорителях (Kirsten, Schaeffer, 1971) или диффузионными потерями Ne^{21} из троилита, так как соответствующей потери He^3 не отмечается. Либо в том и другом случае троилит был загрязнен посторонними примесями, либо здесь имеют место неспалляционные эффекты. Однако и наши данные несут следы каких-то побочных эффектов, которые нарушают соответствие между метеоритными данными и результатами для мишеней.

На рис. 2 кривые согласованных значений 1 и 2 построены по экспериментальным данным о выходе изотопов в реакциях спалляции на ускорителях (Kirsten, Schaeffer, 1971). Функции возбуждения для H^3 ($\text{H} + \text{He}^3$) построены по данным для расщепления маг-

ния, алюминия и кремния (Bieri, Rutsh, 1962) с соответствующей экстраполяцией. Функция возбуждения для Ne^{21} в случае расщепления серы принимается аналогичной функции возбуждения Na^{22} при облучении кремния (Rayudu, 1964). С увеличением всех значений на фактор 2: $\rho_{Na^{22}} \approx \rho_{Ne^{22}}$ и $\rho_{Ne^{21}} \approx 2 \rho_{Ne^{22}}$, где ρ - независимый выход.

Экспериментальные отношения расположены вне кривых согласованных значений. Подобная аномалия была отмечена ранее для железо-никелевой части других метеоритов, и в том числе Сихотэ-Алинского (Левский, Мурин, 1969), и приписана избыточному содержанию Ne^3 и Ne^{21} неясного генезиса.

Данные для троилита из метеоритов Сихотэ-Алинь, Маунт Эдит и Еленовка (Bochsler e. a., 1969) могут быть приведены на кривые согласованных значений при уменьшении содержания Ne^3 примерно вдвое. В отличие от железо-никелевой фазы в троилите „избыточный“ Ne^{21} в значительной степени маскируется большим содержанием спаллогенного неона из серы ($Ne_{изб}^{21} < 0.1 Ne_{спал}^{21}$) и не заметен, как в случае железо-никелевой фазы. В то же время „избыточный“ Ne^3 практически одинаково влияет на изотопные отношения в обоих метеоритных фазах. Экспериментальные значения поэтому смещаются на кривую 1 (рис. 2) практически параллельно оси абсцисс.

Экспериментальные значения для кривой 2 (на рис. 2 показывающие отношения продукции Ne^{21} из серы к продукции Ne^{21} из железа, рассчитанные по данным табл. 1. Кривая 2 на рис. 2 связывает то же отношение с выходом Ne^3 и Ar^{38} и рассчитана по функциям возбуждения (как и кривая 1). Легко видеть, что метеоритные данные приводятся на кривую 2, если одновременно с уменьшением содержания Ne^3 уменьшить содержание Ne^{21} в железо-никелевой фазе. Вычет равного по абсолютной величине содержания „избыточного“ Ne^{21} из концентрации Ne^{21} в троилите не влияет на общее содержание Ne^{21} , как отмечалось выше. Область экспериментальных значений смещается влево-вверх до кривой 2.

Из построения на рис. 2 видно, как коррекция экспериментальных значений обеспечивает энергетическое согласование. Оно достигается при средней энергии космического излучения внутри метеорита $(0.7-0.8) \cdot 10^{12}$ эв.

Первичные изотопы. Отношение Ar^{38} / Ar^{36} для низкотемпературных точек (500 и 600°C) при ступенчатом отжиге (табл. 2 и рис. 1) заведомо меньше величины, характерной для спаллогенного аргона. После ряда измерений метеорита Арус она принята равной 1.583 ± 0.014 .

Чем можно объяснить относительный избыток Ar^{36} , который, правда, по абсолютной величине незначителен и составляет около 0.01 от общей концентрации Ar^{36} . Это либо небольшая примесь первичного аргона ($Ar^{38} / Ar^{36} \approx 0.187$ и $Ar^{40} / Ar^{36} \approx 0$), либо ре-

зультат нейтронной реакции на хлоре с преимущественным выходом $Ar^{36} : Cl^{35} (n, \gamma) Cl^{36} \xrightarrow{\beta} Ar^{36}$.

Вероятность вторичных реакций на ядре $S^{32} : S^{32} + \alpha \rightarrow Ar^{36}$ невелика, и ими можно пренебречь, Первичный аргон должен сопровождаться первичным неона. Однако точность измерений изотопного состава неона недостаточна для выбора между имеющимися возможностями.

При любых соображениях о возможном генезисе троилитовых включений вне железо-никелевой фазы или внутри ее низкотемпературное положение первичных изотопов аргона труднообъяснимо. В то же время надо заметить, что первичные изотопы неона и аргона присутствуют в графитовых включениях железных метеоритов (Fierman, De Felice, 1968).

Радиогенные изотопы. Значения избыточного He^4 , приведенные в табл. 2, вычислены в предположении, что $(He^4/He^3)_{спал}$ для троилита и железо-никелевой фазы совпадают. Насколько оправданно такое предположение? Прямые измерения отношения $(He^4/He^3)_{спал}$ для облучения ядер серы на ускорителе отсутствуют, однако для соседних ядер алюминия и кремния такие измерения имеются (Kirsten, Schaeffer, 1971). Для алюминия $(He^4/He^3)_{спал} = 4.2$ ($E_p = 540-600$ Мэв), для кремния $(He^4/He^3)_{спал} = 5.8$ ($E_p = 600$ Мэв). Приняв в качестве среднего значения 5.0 и учитывая, что в троилите половина ядер He^4 и He^3 образуется из ядер железа, получим $(He^4/He^3)_{спал} \cdot FeS = 1.1$ ($He^4/He^3)_{спал} \cdot FeNi$.

Приведенное значение совпадает с той величиной, которую можно получить при рассмотрении данных для шрейберзита (табл. 1). Отношение $(He^4/He^3)_{Fe_3P}$ незначительно ($\sim 10\%$) превышает соответствующее значение для железо-никелевой фазы обр. 7010. Оно в то же время является максимальным для $(He^4/He^3)_{спал} \cdot Fe_3P$, так как в случае шрейберзита нельзя исключить примесь дополнительного неспалленного He^4 .

Надо также заметить, что избыток He^4 в троилите № 1687 безусловно не может иметь спалленное происхождение. Для выяснения природы избыточного He^4 был проведен ступенчатый отжиг троилита № 2052 (табл. 2, рис. 2). Как видно из результатов отжига, эффективного разделения He^4 избыточного и спалленного не наблюдается. Положение того и другого в кристаллической решетке близко, и соответственно близки температуры выделения и энергии активации. Отношение He^4/He^3 незначительно ($\leq 10\%$) уменьшается (в направлении к спалленному значению) к концу выделения газов, что отвечает несколько более устойчивому положению He^4 спалленного.

Выделение $He^4_{изб}$ и $He^4_{спал}$ в различных температурных областях определенно свидетельствовало бы о различном генезисе этих изотопов. Однако доказательство не имеет обратной силы, и близость положения $He^4_{изб}$ и $He^4_{спал}$ в кристаллической решетке не является аргументом в пользу их одинакового генезиса.

Может ли быть $\text{He}_{\text{изб}}^4$ первичным гелием? Как видно из результатов ступенчатого отжига, выход $\text{He}_{\text{изб}}^4$ максимизируется при температуре 900°C , в то время как выход $\text{Ar}_{\text{изб}}^{36}$ (возможно, первичный изотоп) максимален в интервале $500\text{--}700^\circ\text{C}$.

Так как примерно половина атомов He^3 образуется при распаде трития, то преимущественная потеря трития из троилита может увеличить $\text{He}^4 / \text{He}^3$ до 8. Однако, как это видно из данных табл. 1, содержание He^3 в троилите не меньше, чем в железо-никелевой фазе, и предположение о потере трития из троилита не подтверждается. Более того, потеря трития или гелия должна сопровождаться потерей Ne^{21} и уменьшением отношения $\frac{\text{Ne}^{21}(\text{FeS})}{\text{Ne}^{21}(\text{FeNi})}$, как это отмечено для метеорита Сардис (Begemann, 1965).

Нам кажется, что есть достаточно оснований считать $\text{He}_{\text{изб}}^4$ радиогенным He^4 , образующимся за счет распада радиоактивных изотопов в троилите *in situ*.

Возраст троилита № 2052 по отношению $\frac{\text{He}^4}{\text{U} + \text{Th}}$ равен 6.3×10^9 лет ($\text{U} / \text{Th} = 0.2$) при содержании урана в образце $10\text{--}10$ г/г. Даже если принять концентрацию урана $14 \cdot 10^{-10}$ г/г, возраст уменьшается до значения $5.9 \cdot 10^9$ лет. Максимальное значение возраста для образцов троилита № 2093 и 1687 при концентрации урана 10^{-10} г/г достигает $8.6 \cdot 10^9$ лет.

Какие причины, кроме отмеченных выше, могут привести к таким, на первый взгляд, нереальным значениям возраста?

Преимущественная потеря урана за счет выщелачивания при сохранении неизменной концентрации гелия приведет к увеличению возраста. Аналогичный аргумент используется при критическом анализе результатов измерений возраста железных метеоритов по Ar-K методу. При низкой концентрации урана в троилите большую опасность, на наш взгляд, представляет привнос постороннего урана, что, видимо, и наблюдается для окисленных частей троилита № 2052.

Отношение урана к торью ниже принятого нами для расчета (0.2). Уменьшение величины U / Th до 0.05 (без видимых на то оснований) уменьшает возраст троилита № 2052 с $5.9 \cdot 10^9$ до 4.9×10^9 лет.

Вызывают удивление данные, полученные для шрейберзита. В этом случае практически отсутствует избыточный (радиогенный) гелий, хотя концентрация урана в шрейберзите № 7010 достигает $0.6 \cdot 10^{-8}$ г/г. Разрешение этого парадокса в следующем: уран в шрейберзите концентрируется в фосфатных минералах (витлокит?), из которых радиогенный гелий теряется даже при незначительном нагреве. В то же время подобная минерализация в троилите отсутствует, и потери радиогенного гелия незначительны. Однако и в последнем случае потери гелия возможны. Поэтому сделанные возрастные оценки являются нижней границей.

Данные ступенчатого отжига как будто указывают на возможную концентрацию радиогенного Ar^{40} в троилите. Величины $\text{Ar}^{38}/\text{Ar}^{36}$ помещены в скобках в табл. 2 и вычислены в предположении, что весь измеренный для данной фракции газа Ar^{40} имеет атмосферное происхождение. Для высокотемпературных точек, однако, отмечается очевидное превышение значения $\text{Ar}^{38}/\text{Ar}^{36}$ над принятой спаллогенной величиной 1,583, измеренной нами для пробы метеорита Арус. Нет оснований думать, что это значение будет существенно иным для троилита. По-видимому, предположение о природе Ar^{40} неверно, и часть Ar^{40} имеет радиогенное происхождение. Эта доля Ar^{40} оказалась равной $43 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. Мы, однако, не располагаем данными о концентрации калия в обр. 2052 и не делаем попыток вычислить возраст троилита по отношению $\text{Ar}^{40}/\text{K}^{40}$. Предложенный метод масс-спектрального определения содержания радиогенного Ar^{40} представляется перспективным. Примерно такой же метод, но использующий общие содержания Ar^{36} , Ar^{38} и Ar^{40} , применяется в работе Л. Шульца и др. (Schultz e. a., 1971).

Обнаружение в солнечной системе вещества с возрастом, превышающим „классическое“ значение $4.7 \cdot 10^9$ лет, ставит ряд трудных вопросов. Приходится допустить, что на месте будущей солнечной системы могли присутствовать пыль и даже более крупные тела, содержащие ранее накопленный радиогенный гелий и аргон. Эти тела впоследствии без атомизации вошли в состав объектов солнечной системы.

Литература

- Калп Д.Л. Сходимость и разногласия $\text{K}-\text{Ar}$ и $\text{Rb}-\text{Sr}$ методов определения возраста по слюдам. — В кн.: Химия земной коры. Т. II. М., „Наука“, 1964. 552 с.
- Комаров А.Н., Сковородкин Н.В. Исследование содержания и распределения урана в ультраосновных и основных породах методом регистрации треков осколков индуцированного деления урана. — Геохимия, 1969, № 2, с. 170–176.
- Левский Л.К., Мурин А.Н. Инертные газы в железных метеоритах и реакции расщепления. — Геохимия, 1969, № 4, с. 478.
- Alexander E.C., Bennett J.H., Manuel O.K. On noble gas anomalies in the Great Namaqualand troilite. — Z. Naturforsch., 1968, Bd. 23a, S. 1266–1271.
- Begemann F. Edelgasmessungen an Eisenmeteoriten und deren Einschlüssen. — Z. Naturforsch., 1965, Bd. 20a, S. 950–960.

- Bieri R.H., Dymond J.D., Koide M. A high temperature ultra high vacuum furnace for gas extraction from geologie samples Earth Planet. - Sci. Lett., 1966, vol. 1, p. 395-396.
- Bieri R.H., Rutsh W. Erzeugung querschnitte für Edelgas aus Mg, Be, Fe, Ni, Co und Ag bei Bestrahlung mit 540 Mev Protonen. - Helv. Physica Acta, 1962, vol. 35, p. 553.
- Bochsler P., Eberhardt P., Geiss J., Grögler N. Rare-gas measurements in separate mineral phases of the Otis and Elenovka chondrites. - Meteorit. Res., 1969, p. 857-874.
- Fireman E.L., De Felice J. Rare gases in phases of the Deelfontein meteorite. - J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, 6111-6116.
- Kaiser W., Zähringer J. K/Ar age determination of iron meteorites. IV. New res. with refined exp. proc. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1968, vol. 4, p. 84.
- Kaiser W., Zähringer J. K/Ar age determination of iron meteorites. - Meteorit. Res., 1969, p. 429-443.
- Kirsten T.A., Schaeffer O.A. High energy interactions in space. - In: Interactions of elementary particle research in science and technology. Ed. L.C.L. Yuang, 1971.
- Paneth F.A. Das Alter von Eisenmeteoriten. Naturwissenschaften, 1954, Bd. 41, S. 99-100.
- Rancitelli L., Fisher D.E., Funkhouser J., Schaeffer O.A. Potassium-argon of iron meteorites. - Sci., 1967, vol. 155, p. 999.
- Rayudu G.V.S. Formation cross sections of various radionuclides from Ni, Fe, Si, Mg, O and C for protons of energies between 130 and 400 Mev. - Can. J. Chem., 1964, vol. 42, p. 1149.
- Schaeffer O.A., Fisher D.E. Production of helium and neon in aluminium by 700 Mev protons and the rare gas content of stony meteorites. - BAPS, 1959, vol. 4, p. 140.
- Schultz L., Funk H., Signer P. Zum radiogenen Argon in Eisenmeteoriten. - Z. für Angew. Math. und Phys., 1970, Bd. 21, S. 678.
- Schultz L., Funk H., Signer P. On the radiogenic argon in iron meteorites. - Chemie der Erde, 1971, Bd. 30, S. 297-304.

Stoenner R.W., Zähringer J. Potassium-argon age of iron meteorites. - G. C. A., 1958, vol. 15, p. 40-50.

Voshage H. Bestrahlungsalter und Herkunft der Eisenmeteoriten. - Z. Naturforsch., 1967, Bd. 22a, S. 477.

И.Н. Толстихин, Э.М. Прасолов,
Л.В. Хабарин, И.Я. Азбель

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ГЕЛИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КВАРЦЕ

Определение коэффициента диффузии гелия в чистом кристаллическом кварце (в том числе в пьезокварце) при низких температурах (менее 400°C) является весьма сложной задачей, поскольку скорость перемещения атомов гелия через хорошо сформированный кристалл мала и трудно спланировать эксперимент, приводящий к измеримому результату за разумное время. Для решения этой задачи могут применяться природные кристаллы, в которых процесс диффузии идет весьма большое „геологическое“ время, исчисляемое сотнями миллионов и миллиардами лет.

Достаточно подробный обзор работ, посвященных исследованию миграции благородных газов в природных минералах, и обширная библиография приведены в книге И.М. Морозовой и Г.Ш. Ашкинадзе (1971).

В настоящей статье предлагается новый метод оценки коэффициента диффузии гелия в кристаллах: строятся решения неоднородных уравнений объемной диффузии, позволяющие выразить зависимость отношения He^3/He^4 от ряда параметров, в том числе и от коэффициента диффузии D . Варьируя параметры, находим такое значение D , при котором расчетные отношения He^3/He^4 совпадают с измеренными экспериментально. Существенно, что измеренные в пределах одного большого кристалла отношения He^3/He^4 оказались неодинаковыми; это обстоятельство дает возможность оценить максимальное значение D , наиболее важное для практики.

Полученные экспериментальные данные позволяют построить несколько математических моделей; одна из них предлагается вниманию читателя.

Постановка задачи. Имеем кристалл кварца с газовыми микровключениями, в котором происходит: 1) непрерывное накопление He^4 в кристаллической решетке минерала;^х 2) непрерывное накопление He^3 в кристаллической решетке минерала и в микровключениях;^{хх} 3) выравнивание изотопных отношений $\text{He}^3 / \text{He}^4$ вследствие диффузии изотопов гелия.

Определить: максимальный коэффициент диффузии гелия, при котором рассчитанные отношения $\text{He}^3 / \text{He}^4$ в кристаллической решетке близки к измеренным.

В наиболее общем виде процессы, происходящие в кристалле, описываются неоднородным дифференциальным уравнением второго порядка

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(x, y, z) \Delta C + \varphi(x, y, z, t), \quad (1)$$

где C - концентрация гелия - $C = C(x, y, z, t)$ см³.г⁻¹;

D - коэффициент диффузии, см².сек⁻¹; φ - функция, описывающая распределение и интенсивность внутренних источников гелия.

Уравнение (1) описывает процесс объемной диффузии при наличии источников. Применимость этого уравнения вытекает из следующих соображений.

а) В рассматриваемой задаче мы оперируем только с результатами процесса и не имеем никаких сведений о его динамике; поэтому, даже если перемещение атомов гелия и не происходило с постоянным коэффициентом диффузии D , то в результате расчета мы получим некоторое усредненное его значение \bar{D} .

б) Рядом исследователей (Морозова, Ашкинадзе, 1971) показано, что для кристаллических структур большинства природных минералов характерен механизм миграции, предполагающий наличие в минерале густой сети микронарушений, расстояние между которыми не намного превышает размеры элементарной ячейки ($\sim 10^{-8}$ см); для попадания в нарушение атому достаточно сделать один или несколько скачков; перемещение атома вдоль нарушения происходит практически мгновенно. В этом случае каждое микровключение (минимальный радиус 10^{-4} , средний 10^{-2} см) было бы пересечено рядом микронарушений, обеспечивающих свободное перемещение атомов гелия и, следовательно, быстрое выравнивание изотопных отно-

^х Образование He^4 происходит вследствие α -распада содержащихся в минерале урана и тория; накоплением He^4 в микровключениях можно пренебречь в связи с весьма высоким содержанием в них захваченного, „избыточного“ гелия (Прасолов, Толстихин, 1970, 1972)

^{хх} Образование He^3 происходит по реакции $\text{Li}^6 + n \rightarrow \alpha + \text{T}$ вследствие облучения минерала нейтронным потоком из вмещающих пород.

шений в разных включениях. Между тем экспериментально установлено, что изотопный состав гелия в микровключениях в пределах одного кристалла может существенно (в 2 раза) отличаться. Это обстоятельство накладывает определенные ограничения на возможные расстояния между микронарушениями – они должны быть удалены одно от другого примерно на десятые-сотые доли миллиметра, т.е. атом должен диффундировать по ненарушенной решетке довольно большие расстояния, что говорит об „объемном” характере диффузии.

Для упрощения решения и определения граничных условий делаются нижеследующие допущения.

а) Среда предполагается однородной (коэффициент диффузии не зависит от координаты); рассматривается процесс диффузии вдоль оси x на интервале $(0, l)$, причем $l \ll L$ (l – расстояние между двумя соседними микровключениями, L – размер кристалла, $l/L \leq 10^{-3}$). Влияние других включений не учитывается; очевидно, что наличие в одной области кристалла не двух, а нескольких включений ведет к наблюдаемому распределению изотопов гелия при меньшем D , и, следовательно, полученная оценка величины максимального коэффициента диффузии будет справедлива.

б) Коэффициенты диффузии и растворимости He^4 и He^3 принимаются равными (Jones, 1953; Kalbitzer e. a., 1969):

$$D_3 = D_4 = D; \quad S_3 = S_4 = S. \quad (2)$$

в) В начальный момент кристаллом (микровключениями и кристаллической решеткой) был захвачен только He^4 (на самом деле около 3% от измеренного содержания He^3 было захвачено исследованным минералом в момент его образования).

г) Полагаем, что скорость образования He^3 и He^4 за счет внутренних источников была постоянной, а не менялась по экспоненциальному закону радиоактивного распада. Распределение источников He^3 и He^4 в кристаллической решетке принимается равномерным и постоянным, не зависящим от координаты и времени, т.е.

$$\varphi(x, y, z, t) = const = K. \quad (3)$$

Учитывая сказанное выше, изменение концентрации He^4 в кристаллической решетке минерала можно представить в виде уравнения.

$$\frac{\partial C_4}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_4}{\partial x^2} + {}^4K_p \quad (4)$$

с граничными

$$C_4 \Big|_{x=0, x=l} = C_{04} \quad (5)$$

и начальным

$$C_4 \Big|_{t=0} = C_{04} \quad (6)$$

условиями. Условия (5, 6) означают, что концентрация He^4 во включениях постоянна.

Аналогично изменение концентрации He^3 может быть представлено в виде уравнения

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} + {}^3K_P \quad (7)$$

с граничными

$$C_3 \Big|_{x=0, x=l} = {}^3K_B t \quad (8)$$

и начальными

$$C_3 \Big|_{t=0} = 0 \quad (9)$$

условиями.

Условие (8) означает, что концентрация He^3 в микровключениях увеличивается линейно со временем.

Решение уравнений (4)-(6) и (7)-(9) и вывод расчетной формулы. Решением уравнений (4)-(6) является выражение

$$C_4(x, t) = \frac{{}^4K_P l^2}{\pi^3 D} \sum_{\substack{n=1 \\ m=2n-1}}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left[1 - e^{-\left(\frac{\pi m}{l}\right)^2 D t} \right] \sin \frac{\pi m x}{l}. \quad (10)$$

Однако при экспериментальном изучении кристалла мы не получаем представления о распределении концентрации He^4 на отрезке $(0, l)$, а лишь общее его содержание в объеме с единичным сечением и высотой l ; таким образом, нас интересует не непосредственно $C_4(x, t)$, а интеграл вида

$$Q_4(l, t) = \int_0^l C_4(x, t) dx; \quad (11)$$

$$Q_4(l, t) = C_{04} l + \frac{8^4 K_p l^3}{\pi^4 D} \sum_{\substack{n=1 \\ m=2n-1}}^{\infty} \frac{1}{m^4} \left[1 - e^{-\left(\frac{\pi m}{l}\right)^2 D t} \right]. \quad (12)$$

Решением уравнения (7)–(9) является выражение

$$C_3(x, t) = {}^3K_B t - \frac{4^3 K_B l^2}{\pi^3 D} \sum_{\substack{n=1 \\ m=2n-1}}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left[e^{-\left(\frac{\pi m}{l}\right) D t} - 1 \right] \sin \frac{\pi m x}{l} + \\ + \frac{4^3 K_p l^2}{\pi^3 D} \sum_{\substack{n=1 \\ m=2n-1}}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left[1 - e^{-\left(\frac{\pi m}{l}\right)^2 D t} \right] \sin \frac{\pi m x}{l}. \quad (13)$$

Интегрируя (13) по x в пределах $(0, l)$, получаем:

$$Q_3(l, t) = {}^3K_B t l - \frac{8l^3 ({}^3K_B - {}^3K_p)}{\pi^4 D} \sum_{\substack{n=1 \\ m=2n-1}}^{\infty} \frac{1}{m^4} \left[e^{-\left(\frac{\pi m}{l}\right)^2 D t} - 1 \right]. \quad (14)$$

Для удобства сопоставления расчетов с экспериментальными данными поделим (14) на (12) и получим формулу, которая связывает изотопное отношение He^3/He^4 с коэффициентом диффузии гелия D :

$$\frac{\text{He}^3}{\text{He}^4} = \frac{Dt + \frac{1}{\pi^4} 8l^2 \left(1 - \frac{{}^3K_P}{{}^3K_B}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{m^4} \left[e^{-\left(\frac{\pi m}{l}\right)^2 Dt} - 1 \right]}{\frac{DC_{O4}}{{}^3K_B} + \frac{8l^2 {}^4K_P}{\pi^4 {}^3K_B} \sum_{\substack{n=1 \\ m=2n-1}}^{\infty} \frac{1}{m^4} \left[1 - e^{-\left(\frac{\pi m}{l}\right)^2 Dt} \right]}} \quad (15)$$

Параметризация уравнения (15). Следующим этапом работы является задание параметров уравнения (15) (в принципе эти параметры могут быть определены экспериментально с достаточной точностью; в настоящей работе мы будем задавать их приближенно), к которым относятся: расстояние между микровключениями l , время, равное возрасту минерала t , безразмерные отношения ${}^3K_P / {}^3K_B$ и ${}^4K_P / {}^3K_B$, а также отношение $C_{O4} / {}^3K_B$.

Рассмотрим экспериментальные данные, полученные для образца сотового кварца Q21 с весьма высоким изотопным отношением

$$\left(\frac{\text{He}^3}{\text{He}^4}\right)_{\text{вкл}} = 6.5 \cdot 10^{-6},$$

положенные в основу расчета.

1. Время t принимается (по данным K-Ar и Rb-Sr методов определения возраста по вмещающим кристаллы кварца породам) равным 1.8×10^9 лет = 1.8 АЕ.

2. Расстояние между двумя соседними включениями может быть оценено на основании рис. 1; для расчетов принято $l = 0.03$ см.

3. Отношение ${}^3K_P / {}^3K_B$ Скорость накопления He^3 в кристаллической решетке кварца определяется формулой

$${}^3K_P = \Phi \sigma_{Li} Li_p \quad (16)$$

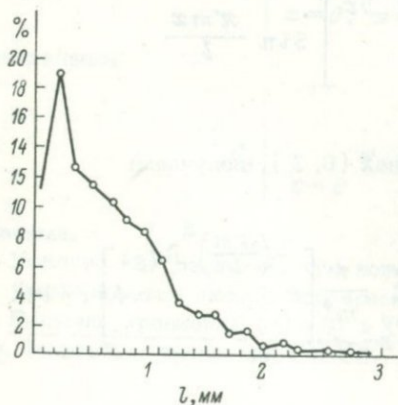


Рис. 1. Распределение расстояний между двумя соседними микровключениями.

Скорость накопления He^3 в тонком (граничном) слое, разделяющем включения и кристаллическую решетку, определяется формулой

$${}^3K_B = S \rho_3 \frac{S \varphi \sigma_{Li} Li_B \alpha}{V} . \quad (17)$$

В формулах (16)–(17): φ – нейтронный поток, $n/(\text{см}^2 \cdot \text{АЕ})$; σ_{Li} – сечение поглощения теплового нейтрона литием, см^2 ; ρ_3 – парциальное давление He^3 во включениях, накопившегося за единицу времени, атм./АЕ ; Li_B , Li_p – содержание лития во включениях и в кристаллической решетке соответственно, ат/г ; V – объем, занимаемый включениями, $\text{см}^3/\text{г}$; S – растворимость гелия в кварце при атмосферном давлении, $\text{см}^3/\text{г}$; α – постоянный коэффициент.

Поделив (16) на (17), получим выражение для искомого отношения параметров:

$${}^3K_p / {}^3K_B = \frac{V Li_p}{S Li_B \alpha} . \quad (18)$$

Объем, занимаемый микровключениями, определялся микроскопическим методом и составляет $V = 0.01 \text{ см}^3/\text{г}$.

Данных по растворимости гелия в кристаллическом кварце в нашем распоряжении нет. Для плавленого кварца эта величина составляет $s = 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Учитывая, что в микровключениях содержание He составляет лишь малую долю от общего содержания газов (в основном CO_2), а также что кристаллический кварц характеризуется существенно более плотной упаковкой атомов, чем плавленый, принимаем в качестве верхнего предела для растворимости величину $10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$; в целом

$$10^{-5} \lesssim s \lesssim 10^{-3} . \quad (19)$$

(В дальнейшем мы попытаемся определить величину растворимости в кристаллическом кварце экспериментально).

Верхний предел отношения Li_p / Li_B оцениваем по результатам облучения образцов в реакторе потоком тепловых нейтронов с последующим определением образовавшегося в микровключениях и в кристаллической решетке He^3 :

$$Li_p / Li_B \lesssim 0.1 .$$

Нижний предел этого отношения пока неизвестен, условно принимаем минимальное отношение равным $\sim 10^{-5}$

$$10^{-5} \leq Li_p / Li_B \leq 10^{-1}. \quad (20)$$

Учитывая (18)–(20), получаем пределы:

$$10^{-4} \leq {}^3K_p / {}^3K_B \leq 10^2.$$

В формуле (15) параметр входит в выражение $(1 - {}^3K_p / {}^3K_B)$; очевидно, имеет смысл рассматривать его изменение в пределах

$$10^{-1} \leq {}^3K_p / {}^3K_B \leq 10^2. \quad (21)$$

4. Отношение ${}^4K_p / {}^3K_B$. Известно, что ${}^4K_p = \varphi(U, Th)$. Для исследуемого образца определен пока только верхний предел содержания урана: $U \leq 4 \cdot 10^{-8}$ г/г. Принимая содержание тория равным утроенному содержанию урана, получим ${}^4K_p \leq 10 \cdot 10^{-6}$ см³/(г·АЕ). Полагая, что минимальное содержание урана может быть в 100 раз меньшим (что соответствует минимальным оценкам концентрации урана в кварцах Волыни), получаем пределы для 4K_p :

$$10^{-7} \leq {}^4K_p \leq 10^{-5}. \quad (22)$$

Скорость накопления He^3 в граничном слое, разделяющем включение и кристаллическую решетку, определяется формулой

$${}^3K_B = s \cdot P_3. \quad (23)$$

Пределы для растворимости гелия оценивались ранее (см. формулу 19). Изменение парциального давления He^3 в микровключениях за единицу времени может быть оценено по формуле

$$P_3 = \frac{\varphi \sigma_{Li} Li_B}{V} \cdot 3.72 \cdot 10^{-20} \text{ атм./АЕ}. \quad (24)$$

В формуле (24) величина сечения $\sigma_{Li} = 71 \cdot 10^{-24}$ см², $Li = 52 \times 10^{17}$ ат/г, $V = 0.01$ см³/г, а нейтронный поток может по нескольким независимым оценкам варьировать в пределах

$$3.6 \cdot 10^{12} \leq \varphi \leq 3.6 \cdot 10^{13} \text{ н/(см}^2 \cdot \text{АЕ)}. \quad (25)$$

Объединяя формулы (23)–(25), получаем пределы для 3K_B :

$$5 \cdot 10^{-14} \leq {}^3K_B \leq 5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{АЕ}). \quad (26)$$

Рассматривая совместно (22) и (26) и округляя до порядков, получим:

$$10^3 \leq {}^4K_P / {}^3K_B \leq 10^8. \quad (27)$$

В расчетной формуле (15) рассматриваемый параметр находится в знаменателе; первый член суммы знаменателя (15), как будет показано далее, имеет порядок 10^4 ; сумма ряда не превосходит существенно единицы; величина $l^2 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. Учитывая сказанное, можно принять следующий диапазон задания рассматриваемого параметра:

$$10^6 \leq {}^4K_P / {}^3K_B \leq 10^8. \quad (28)$$

5. Параметр $C_{04} / {}^3K_B$. Величина C_{04} определяется выражением

$$C_{04} = s \cdot \rho_{4B} = s \frac{C_4}{V}, \quad (29)$$

величина 3K_B – формулой (23–24). Объединяя выражения (29) и (23, 24), получим:

$$C_{04} / {}^3K_B = \frac{C_{4B} 10^{20}}{3.72 \varphi \sigma_{Li} Li_B}.$$

Подставляя в формулу рассмотренные выше (п. 4) аналитические данные, принимая нейтронный поток равным $33 \text{ м} / (\text{см}^2 \cdot \text{сутки}) = 1.1 \times 10^{13} \text{ н} / (\text{см}^2 \cdot \text{АЕ})$ и учитывая, что измеренная концентрация He^4 в микровключениях составляла $C_{4B} = 50 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, получим численное значение параметра:

$$C_{04} / {}^3K_B = 2.8 \cdot 10^5$$

Результаты расчетов и их сопоставление с экспериментальными данными. Расчеты по формуле (15) с параметрами, рассмотрен-

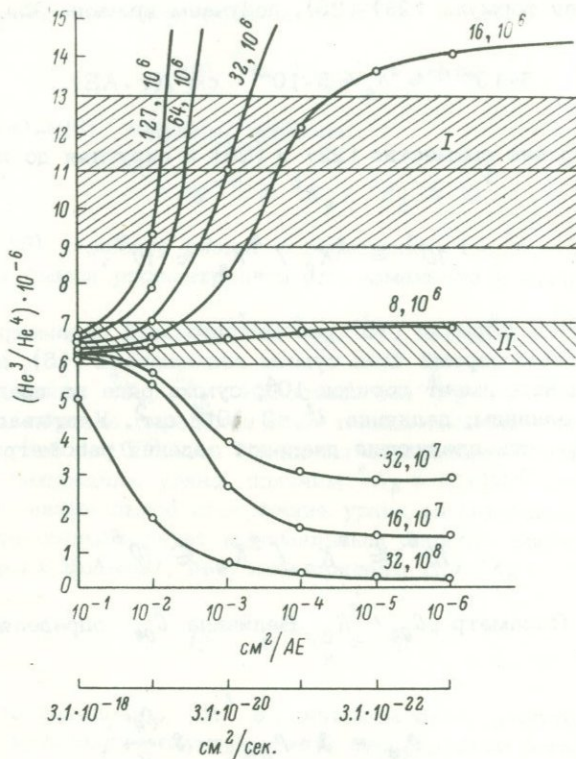


Рис. 2. Рассчитанные зависимости между коэффициентом диффузии D и изотопным отношением He^3/He^4 в образце сотового кварца.

I — изотопные отношения He^3/He^4 в кристаллической решетке образца; II — то же в микровключениях. Над кривыми надписаны значения параметров; первое число — величина параметра ${}^3K_p/{}^3K_v$, второе — ${}^4K_p/{}^3K_v$. Символом AE обозначено время, равное 10^9 лет.

ными в п. 4, выполнялись по программе, составленной для ЭВМ БЭСМ-3. Параметры задавались по сетке с определенным шагом. Коэффициент диффузии задавался в пределах от 10^{-18} до 10^{-22} $\text{см}^2/\text{сек}$.

Результаты расчетов приведены на рис. 2, из рассмотрения которого могут быть сделаны следующие выводы.

1. При значениях коэффициента диффузии $D = 0.1 \text{ см}^2/\text{АЕ} = 3 \times 10^{-18} \text{ см}^2/\text{сек.}$ скорость перемещения гелия достаточна для полного выравнивания изотопных отношений при всех принятых значениях параметров, следовательно, эта величина превышает искомую.

2. При значениях параметра ${}^4K_p / {}^3K_B \geq 10^7$ изотопное отношение в кристаллической решетке всегда ниже, чем в микровключениях при $D \leq 0.1 \text{ см}^2/\text{АЕ}$; очевидно, в этом случае образование He^4 в кристаллической решетке идет существенно интенсивнее, чем его диффузия.

3. При значениях параметра ${}^4K_p / {}^3K_B \leq 10^6$ наблюдается обратная картина – роль радиогенного He^4 оказывается не столь существенной, а при определенной величине параметров изотопный состав гелия вообще не зависит от коэффициента диффузии. Очевидно, в этом случае изотопный состав гелия, образующегося в решетке и в микровключениях, оказывается одинаковым, и выравнивания изотопных отношений $\text{He}^3 / \text{He}^4$ не происходит.

4. При высоких значениях параметра ${}^3K_p / {}^3K_B = 128-32$ соответствие между измеренными и расчетными данными наблюдается при коэффициентах диффузии порядка $D = 10^{-19} \text{ см}^2/\text{сек.}$ Эта величина и является, следовательно, максимальным коэффициентом диффузии, полученным для кристаллического кварца на основании рассмотренной модели.

5. Согласно результатам термобарометрических исследований пегматитов Волыни, температура последних этапов минералообразования составляла 150°C (Хитаров, 1965, с. 126). Давление в системе не превышало 400 атм. (там же, с. 128), что соответствует начальной глубине залегания интрузии не более 4000 м; в настоящее время кварценозные тела находятся практически на дневной поверхности. Принимая температурный градиент в среднем равным 30 град. на километр, получаем температуру в пегматитах около 100°C . Таким образом, полученный выше коэффициент диффузии $D = 10^{-19} \text{ см}^2/\text{сек.}$ следует отнести к температурам 20– 150°C .

6. В дальнейшем при более точном определении параметров и прежде всего содержания лития в кристаллической решетке и коэффициента растворимости гелия в кварце значение D может быть уточнено, причем представленными на графике кривыми можно будет пользоваться как своего рода палетками, т.е. не проводя дополнительных расчетов.

- Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., „Наука“, 1971, 120 с.
- Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. Изотопный состав гелия и аргона из микровключений в кварце. – Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 3, с. 653–655.
- Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. К вопросу о происхождении изотопа He^3 в микровключениях сотового кварца Волыни. – Геохимия, 1972, № 6.
- Хитаров Д.Н. Изучение состава и других особенностей газожидких включений в минералах на современном этапе. – В кн.: Минерал. микровключения. М., „Наука“, 1965, с. 74–249.
- Jones W.M. Permeability and solubility of He^3 in vitreous silica. – J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, N 13.
- Kalbitzer S., Kiko J., Zähringer S. The diffusion of He^3 and He^4 in LiF. – Z. Naturforsch., 1969, Bd. 24a, N 12.

И.Н. Толстихин, Б.А. Мамырин,
Л.В. Хабарин, Э.Н. Эрлих

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ГЕЛИЯ
В УЛЬТРАОСНОВНЫХ КСЕНОЛИТАХ
ИЗ ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОРОД КАМЧАТКИ

В 1968 г. были начаты первые систематические исследования изотопного состава природного гелия в самых разнообразных объектах – природных газах, горных породах и минералах, газожидких включениях и в атмосфере Земли. Изотопный анализ гелия выполняли на магнитном резонансном масс-спектрометре (Мамырин, Шустров, 1962), который был специально подготовлен для измерения чрезвычайно малых изотопных отношений He^3/He^4 , характерных для природного гелия (Мамырин, Толстихин и др., 1969б).

Одним из наиболее интересных и неожиданных результатов было обнаружение в газах термальных источников Южно-Курильских

островов гелия с чрезвычайно высоким (для Земли) изотопным отношением $\text{He}^3/\text{He}^4 = 10^{-5}$ (Мамырин, Толстихин и др., 1969а). В дальнейшем такое же отношение было получено для гелия из вулканических газов Северо-Курильских островов, Камчатки (Толстихин, Мамырин и др., 1972а) и Исландии (Мамырин, Толстихин и др., 1972).

Большое количество полученных за 1968–1972 гг. экспериментальных данных позволило выявить следующие закономерности:

а) изотопные отношения гелия в породах и газах литосферы в 100–1000 раз ниже, чем в вулканических газах (И.Л. Каменский, В.П. Якушенин и др., 1971 г.); б) высокое отношение He^3/He^4 характерно для гелия, выделяющегося (в составе природных газов) только в районах активного современного вулканизма, где осуществляется наиболее прямым путем связь мантии Земли с ее поверхностью; в) высокое отношение He^3/He^4 характерно для всех исследованных образцов вулканического газа (около 40 анализов), в том числе и для образцов из районов с различным строением земной коры (Камчатка, Исландия).

Связь вулканического гелия с глубинными недрами Земли представлялась несомненной (Толстихин, Мамырин и др., 1972а).^х Логичным продолжением работы было изучение изотопного состава гелия в ксенолитах ультраосновного состава, представляющих собой, по мнению большинства геологов, вещество мантии. Первые же опыты привели к обнадеживающим результатам (Толстихин, Мамырин и др., 1972б): в ксенолитах Камчатки и Антарктиды измеренное отношение $\text{He}^3/\text{He}^4 = (3,6 \div 4,6) \cdot 10^{-6}$ превосходило таковое в атмосферном воздухе $- 1,4 \cdot 10^{-6}$ (Мамырин, Ануфриев и др., 1970) и ненамного отличалось от характерного для вулканических газов. Для дальнейшего уточнения наших представлений о природе гелия с высоким изотопным отношением был измерен изотопный состав гелия, выделяющегося при ступенчатом нагреве ксенолитов, были выполнены также эксперименты, моделирующие некоторые природные ядерные процессы. Анализу этих новых данных и посвящена настоящая работа.

Техника эксперимента. Выделение гелия из образца и его очистка производились на стальном высоковакуумном приборе, присоединенном к масс-спектрометру. Для выделения гелия применялась вакуумная печь, состоящая из стального корпуса, внутри которого расположены тигель, нагреваемый толстой молибденовой спиралью, термopара, позволяющая измерять температуру тигля, и механизм

^х Необходимо отметить, что в некоторых специфических, частных случаях гелий с высоким изотопным отношением может образовываться и в пределах земной коры, например в литиевых минералах (Aldrich, Nier, 1948), некоторых образцах кварца (Прасолов, Толстихин, 1972).

для сбрасывания образцов в тигель (рассчитанный на последовательный нагрев пяти образцов). Для очистки гелия применялись две охлаждаемые ловушки с активированным углем и титановый геттер. В связи с низким содержанием гелия в образцах приходилось использовать большие ступени нагрева образца (300°C), навески ~ 10 г и по возможности уменьшать время опыта (для снижения собственного фона установки).

Пробы закладывались в сбрасыватель, и печь откачивалась диффузионным насосом с прогревом тигля до 1150°C в течение 1 час. Далее производилось измерение фона установки: откачка прекращалась, и тигель нагревался до 1100°C в течение 10 мин., выделившийся газ чистился на охлажденном жидким азотом активированном угле и титановом геттере (при 400°C) и поступал в камеру масс-спектрометра; количество гелия составляло $(1\pm 3) \cdot 10^{-8}$ см³. Затем в тигель вводился образец и проводился отжиг гелия при температурах 300, 600, 900 и 1100°C в течение 10 мин. с последующей очисткой каждой фракции на угле и титане в течение 15 мин. (во время очистки тигель остывал до температуры менее 300°C).

Изотопный анализ гелия проводился для каждой температурной фракции: до и после анализа масс-спектрометр калибровался атмосферным гелием или специально приготовленной эталонной смесью с изотопным отношением $\text{He}^3/\text{He}^4 = 1.29 \cdot 10^{-5}$. При калибровке в камеру масс-спектрометра напускалось примерно то же количество гелия, что и выделялось из образца. Количество гелия в ксенолитах определялось на масс-спектрометре методом интенсивности пика. Ошибка определения изотопного состава составляет (в зависимости от выделившегося количества гелия) от ± 5 до $\pm 20\%$; ошибка в определении количества составляет от ± 10 до $\pm 20\%$.

Результаты работы и их обсуждение. Анализ полученных результатов (табл. 1) позволяет уточнить наши представления о природе гелия в ксенолитах.

1. Для всех исследованных образцов ультраосновных включений характерно высокое изотопное отношение $\text{He}^3/\text{He}^4 \approx (3.2 \pm 10) \cdot 10^6$. Поскольку глубинное происхождение ксенолитов принимается в настоящее время большинством исследователей, обнаруженное в них и в вулканических газах высокое изотопное отношение (до $10 \cdot 10^6$) характеризует изотопный состав глубинного гелия. Существенно, что гелий с высоким изотопным отношением выделяется из ксенолитов при высоких температурах (в ряде образцов - 3, 5, 8 - гелий с отношением $\text{He}^3/\text{He}^4 \approx 10^{-5}$ выделяется при температурах более 1000°C), и, следовательно, он не мог попасть в ксенолит в результате воздействия поверхностных низкотемпературных процессов

Полученные при ступенчатом отжиге гелия результаты позволяют условно подразделить образцы на две группы. В первой можно объединить обр. 1, 3, 5, 6, характеризующиеся закономерным увеличением изотопного отношения He^3/He^4 по мере увеличения

Таблица 1

Изотопный состав гелия в ксенолитах

Номер образца	В образце в целом			Температурный интервал, °С					
				300-600		600-900		900-1200	
	He ³ /He ⁴	He ⁴	He ³	He ³ /He ⁴	He ⁴	He ³ /He ⁴	He ⁴	He ³ /He ⁴	He ⁴
1	3,0	6	18	1,6	3,5	3,5	1,5	7,6	1,0
2	3,9	-	-	4,1	-	-	-	3,8	-
3	9,0	10	90	1,5	1,0	8,2	1,5	10	7,5
4	8,6	3,5	30	8,8	0,21	8,0	0,56	8,8	2,7
5	14	30	420	6,4	20	20	5,5	45	4,0
6	3,2	30	96	2,6	-	3,2	-	7,2	-
7	4	10	40	4,5	3,0	3,8	6,0	4,0	1,0
7a	2,8	10	28	2,5	6,0	2,9	3,2	6,3	0,8
8	9,5	1	9,5	1,8	0,25	12	0,50	12	0,25
19	-	-	-	6,7	-	2,6	-	-	-
19a	-	-	-	7,1	-	2,7	-	-	-
19б	-	-	-	8,7	-	2,9	-	-	-
26	0,11	270	30	-	-	-	-	-	-
27	0,15	200	30	-	-	-	-	-	-
28	0,20	360	72	-	-	-	-	-	-

Примечания. Отношение He^3/He^4 следует умножить на 10^{-6} . Содержания He^4 и He^3 приводятся в $(нсм^3/г) \cdot 10^{-8}$ и в $(нсм^3/г) \cdot 10^{-14}$. Образцы: 1 - перидотитовое включение в андезитах, Авачинская сопка; 2 - перидотитовое включение в базальтах, Кронроцкая сопка; 3 - оливиновое включение в базальтах, Авачинская сопка; 4 - то же, другой образец (п-в Камчатка); 5 - дунитовое включение в базальтах, о-в Росса (Антарктида); 6 - перидотитовое включение в базальтах, вулкан Сверре; 7 - перцолитовое включение; 7a - тот же образец без фракции пироксена (колл. Ю.П. Булова, Шпицберген); 8 - ксенолит из четвертичных базальтов (колл. Якобсон, Исландия); 19-19б - сподумен, повторные опыты; 26-28 - гелий из кристаллической решетки кварца, камерные пегматиты Коростеньского плутона (Волянь).

температуры отжига. Например, для обр. 6 наблюдается увеличение изотопного отношения в высокотемпературной фракции в 7 раз: $(\text{He}^3 / \text{He}^4)_{>900^\circ\text{C}} : (\text{He}^3 / \text{He}^4)_{>600^\circ\text{C}} : (\text{He}^3 / \text{He}^4)_{>300^\circ\text{C}} = 45 \cdot 10^{-6} : 20 \cdot 10^{-6} : 6.4 \cdot 10^{-6} = 7 : 3.1 : 1$. Наблюдаемые вариации изотопного отношения не могут быть объяснены различием коэффициентов диффузии He^3 и He^4 , поскольку наблюдаемый эффект слишком велик (Kalbitzer, Kiko e. a., 1969) и противоположен „по знаку“, ожидаемому при диффузионном разделении (He^3 должен был бы выделяться в низкотемпературные фракции). Скорее, эти вариации обусловлены разными энергиями активации атомов He^3 (или атомов гелия с высоким изотопным отношением) и He^4 (гелия с низким изотопным отношением). В тех случаях, когда выделение каждого из изотопов (типов гелия) максимизируется при различных температурах, происходит изменение изотопного состава гелия в температурных фракциях. К сожалению, применение больших температурных интервалов и соответственно малая „разрешающая способность“ метода не позволяют пока дать ответа на важный для определения природы гелия в ксенолитах вопрос: моноизотоп или гелий с высоким изотопным отношением характеризуются высоким значением энергии активации?

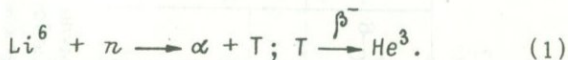
Ко второй группе можно отнести обр. 2, 4, 7, 8, характеризующиеся постоянством изотопного отношения в температурных фракциях. По-видимому, в этих образцах энергия активации обоих изотопов (типов гелия) близка, что может иметь место, например, при рассеянном, гомогенном распределении урана и тория в образцах. Существенно, что содержание гелия в отдельных фракциях в этих образцах изменяется почти на порядок (обр. 5), что немаловажно при анализе вопроса о происхождении гелия (см. п. 2.2).

2. Рассмотрим теперь вопрос о происхождении гелия с высоким изотопным отношением в вулканических газах и ультраосновных ксенолитах. Основные рабочие гипотезы для объяснения этого явления были выдвинуты ранее Б.А. Мамыриным, И.Н. Толстихиным и др. (1969а).

2.1. Покажем вначале, что существующие в природе процессы радиоактивного распада и ядерные превращения не могут (согласно имеющимся в настоящее время данным) привести к образованию гелия с высоким изотопным отношением $\text{He}^3 / \text{He}^4 \approx 10^{-5}$.

Реакции на нейтронах. В 1955 г. П. Моррисон и Д. Пайн (Morrison, Pine, 1955) показали, что измеренные ранее (Aldrich, Nier, 1948) изотопные отношения гелия в некоторых минералах (бериллы, сподумены) и в природных газах могут быть объяснены следующим образом. При радиоактивном распаде урана и тория образуются α -частицы. Большинство α -частиц тормозится веществом минерала (породы), они приобретают два электрона и становятся атомами He^4 . Часть α -частиц взаимодействует с ядрами слагающих минерал (породу) элементов (в основном с ядрами

легких элементов), некоторые из этих взаимодействий - (α, n) -реакции - приводят к появлению в горных породах нейтронного потока. Дополнительно к нему нейтроны возникают при спонтанном и нейтронно-индуцированном делении изотопов урана. Часть нейтронного потока достигает тепловых энергий. Взаимодействие теплового нейтрона с ядром легкого изотопа лития приводит к появлению He^3 :



В дальнейшем эта схема была детализирована в работе Г.В. Горшкова, В.А. Зябкина и др. (1966), в частности, ими были уточнены выходы нейтронов при взаимодействии α -частиц с ядрами легких элементов.

Сопоставление результатов расчетов по этой схеме с непосредственными измерениями изотопного состава гелия на конкретных образцах горных пород было впервые выполнено Э.К. Герлингом, Б.А. Мамыриным и др. (1971). Эти авторы показали следующее: а) измеренные отношения He^3/He^4 в породах гранитного типа близки по величине к рассчитанным и изменяются в интервале 10^{-8} - 10^{-7} ; б) в этих же пределах варьирует изотопный состав гелия и в большинстве природных газов; в) экспериментальные данные, а также обзор других реакций, протекающих на нейтронах, приводят к представлению о том, что и в веществе ультраосновных пород не может образовываться гелий с высоким изотопным отношением. Нами была проведена дополнительная экспериментальная проверка последнего вывода - образцы ультраосновных пород были облучены потоком нейтронов и после хранения в течение одного года в них были измерены содержания трития и He^3 . Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют об отсутствии реакции на нейтронах, приводящей к большему выходу трития (He^3), чем по реакции (1).

Можно допустить, что на древних этапах развития Земли существовал поток нейтронов, не связанный с (α, n) -реакциями, а возникший при делении трансуранового изотопа. Наиболее подходящим для такого объяснения является изотоп Pu^{244} ,^x следы которого обнаружены в метеоритах (Wasserburg, Huneke e. a., 1969; Kuroda, 1969); а в последнее время - и в веществе Земли (Hoffman, Lawrens e. a., 1971). Вклад Pu^{244} в процесс образования He^3 можно оценить. Для расчета примем: содержание в мантии $U = 3.3 \cdot 10^{-8}$ г/г, $\text{Th} = 12 \cdot 10^{-8}$ г/г (Wasserburg, Mac Donald e. a., 1964), отношение в первичной материи

^x Существенно, что для Pu^{244} отношение $\lambda_f/\lambda_\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$ в 5300 раз выше, чем для U^{238} .

Таблица 2

Выход трития при облучении нейтронами ультраосновных горных пород

Порода	Li, ат./г. $\cdot 10^{17}$	Содержание T, ат./г. $\cdot 10^{10}$		He ³ , см ³ /г. $\cdot 10^{10}$	He ³ /He ⁴ $\times 10^{-6}$	He ⁴ , см ³ /г. $\cdot 10^{-6}$	He ³ , см ³ /г. $\cdot 10^{-10}$
		расчет	измерение				
1	2	3	4	5	6	7	8
Перидотит	2.85	20	6	1.2	-	-	-
Бронзитит	2.25	16	4.8	0.98	7.4	15	1.0
Перидотит	3.35	28	9	1.7	4.0	51	2.1

Примечания: 1. В графе 3 приведены содержания трития, рассчитанные по формуле $T_{\text{расч}} = Li \sigma_{Li} \Phi_{\Sigma}$, где Li - содержания лития, ат./г; $\sigma_{Li} = 71 \cdot 10^{-24}$ см²; - сечение взаимодействия теплового нейтрона с литием; $\Phi_{\Sigma} \approx 10^{16}$ н/см² - интегральный нейтронный поток. Систематическое превышение рассчитанных концентраций трития над измеренными объясняется, по-видимому, присутствием в канале надтепловых нейтронов.

2. В графе 5 приведено содержание He³, которое должно было образоваться в образцах за счет распада T_{изм} в течение времени $t = 1$ год; расчет выполнялся по формуле $He^3 = T_{\text{изм}}(e^{\lambda t} - 1)$, где $\lambda = 0.056$ лет⁻¹ - скорость распада T.

3. В графах 6-8 анализы гелия выполнены через год после облучения образцов; до облучения содержание He³ составляло малую величину ($\sim 10^{-12}$ см³/г).

$R_{\text{Pu}}^{244} / U^{238} = 0.03$, возраст Земли $t = 5 \cdot 10^9$ лет. Интегральный нейтронный поток Φ^{244} , возникший в результате деления R_{Pu}^{244} , может быть рассчитан по формуле

$$\Phi^{244} = \frac{\pi \lambda_f N_{\text{Pu}}}{(\lambda_f + \lambda_\alpha) \sum_i N_i \sigma_i}, \quad (2)$$

где π - число нейтронов, образующихся при делении R_{Pu}^{244} ; $\pi = 2-3$, в среднем принимаем $\pi = 2.5$; $\frac{\lambda_f}{\lambda_f + \lambda_\alpha}$ - доля атомов плутония, которые распались путем деления; $\lambda_f = 0.28 \cdot 10^{-10}$ лет $^{-1}$; $\lambda_\alpha = 0.1 \times 10^{-7}$ лет $^{-1}$; $N_{\text{Pu}} \approx 0.03 U^{238} \approx 2.5 \cdot 10^{12}$ ат./г - содержание R_{Pu}^{244} ; $\sum N_i \sigma_i = 4 \cdot 10^{-3}$ см 2 /г - сумма произведений числа ядер в 1 г вещества на сечение поглощения нейтрона в ядре.

Подставляя в формулу (2) численные значения, получим: $\Phi^{244} \leq 4.4 \cdot 10^{12}$ н/см 2 . Допуская, что все нейтроны деления достигли тепловой энергии, получим, что в веществе хондритового состава ($Li \approx 3 \cdot 10^{-6}$ г/г = $2.6 \cdot 10^{17}$ ат./г) могло образоваться за время, равное возрасту Земли, следующее количество He^3 :

$$He^3 = T = \Phi^{244} \sigma_{Li} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{г}. \quad (3)$$

Одновременно за счет α -распада урана и тория образовалось

$$He^4 = 68 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}. \quad (4)$$

Объединяя (3) и (4), получим (при „идеальной“ сохранности гелия) отношение $He^3 / He^4 = 4.4 \cdot 10^{-8}$ - в 100-1000 раз меньше, чем измеренное в ксенолитах.

Реакция на α -частицах. Расчет показывает, что единственная возможная в природных условиях (Kunz, Schintlmeister, 1965) реакция $Li^7 + \alpha \rightarrow Be^8 + T$; $T \xrightarrow{\beta^-} He^3$ приводит к образованию гелия с изотопным отношением $He^3 / He^4 \approx 10^{-10}$ (Герлинг, Мамырин и др., 1971). Для проверки три образца ультраосновной породы^х были облучены на циклотроне потоком ионов He^+ с изотопным отношением $He^3 / He^4 = 2 \cdot 10^{-8}$; энергия $E_\alpha = 10$ Мэв, величина потока $\Phi_\alpha \approx 5 \cdot 10^{15}$ α /см 2 . Затем в облученных образцах определялось содержание трития и изотопный состав гелия. В результате были получены соотношения: $T / \Phi_\alpha < 7 \cdot 10^{-9}$; (He^3 / He^4)

^х Облучались ультраосновные породы Мончегорского плутона; до облучения изотопное отношение в них было $He^3 / He^4 = 2.5 \cdot 10^{-7}$.

до облучения $> (\text{He}^3 / \text{He}^4)$ после облучения. Таким образом, реакция на α -частицах в веществе, по составу близком к ксенолитам, не приводит к заметному появлению трития (He^3).^x

Реакция на γ -квантах. Известна одна реакция (Kunz, Schintlmeister, 1965), которая может приводить к появлению Т в природных условиях: $\text{Li}^7 + \gamma \rightarrow \text{He}^4 + \text{T}$. Эта реакция имеет порог $E_{\text{п}} = 2.5$ Мэв и весьма низкое сечение $\sigma_{\gamma} < 0.02$ мбарна; она может идти только на γ -квантах, излучаемых изотопом Tl^{208} . (Энергия этой линии $E_{\gamma} = 2.62$ Мэв).

Можно показать, что при принятых выше („Реакции на нейтронах“) содержаниях урана, тория и лития эта реакция в веществе, близком по составу к ультраосновной породе, может привести за время, равное возрасту Земли, к накоплению следующего количества He^3 :

$$\text{He}^3 = \text{T} \approx 10^{-17} \text{ нсм}^3/\text{г}. \quad (5)$$

Сравнивая (5) с (4), получим отношение $\text{He}^3 / \text{He}^4 \approx 10^{-13}$, пренебрежимо малое по сравнению с измеренным в ксенолитах.

Реакции на мюонах. И. Такаги (Takagi, Sakamoto e. a., 1967; Takagi, 1970) попытался объяснить изотопные аномалии редких газов взаимодействием μ -мезонов (мюонов) с веществом Земли. Согласно И. Такаги, легкий изотоп гелия образуется при взаимодействии мюона с любым элементом, слагающим минерал (породу) с сечением $\sim 2.4 \cdot 10^{-29} \text{ см}^2$.

Экспериментальные данные по поглощению мюонов в веществе Земли, хорошо совпадающие с результатами теоретических расчетов (Бугаев, Котов и др., 1970), свидетельствуют о сильном уменьшении потока мюонов с глубиной: на глубине 3–5 км наблюдается поток мюонов, в 10^8 раз меньший, чем на дневной поверхности. Это обстоятельство может быть положено в основу проверки предположения И. Такаги: если He^3 образовался в результате взаимодействия мюонов с веществом Земли, то его содержание в глубинных породах должно быть существенно (на многие порядки) меньшим, чем в примерно одновозрастных породах, расположенных ближе к земной поверхности.

Имеющийся опыт в области изотопной геохимии гелия свидетельствует об отсутствии какой-либо зависимости между содержанием He^3 и глубиной залегания образца. В качестве примера в табл. 1 приведено содержание He^3 в кристаллической решетке квар-

^x Количественную оценку выхода Т в результате реакций на α -частицах не удалось сделать из-за недостаточной интенсивности потока; в дальнейшем подобная работа будет проведена непосредственно с ксенолитами.

ца из камерных пегматитов Волыни,^x образовавшихся на глубине ~ 3 км, а в настоящее время благодаря эрозии находящихся практически на земной поверхности; возраст пегматитов составляет 1.8×10^9 лет. Если следовать И. Такаги, то в ксенолитах, образовавшихся в мантии Земли на глубинах ~ 20 км и более, $(U + Th)/He$, возраст которых составляет всего 10^8 лет или менее, должно было наблюдаться пренебрежимо малое (неизмеримое экспериментально) содержание He^3 . Фактически же в ксенолитах обнаружены примерно те же, что и в кристаллах кварца (а иногда и больше) концентрации этого изотопа. Итак, можно считать, что реакции на мюонах не привели к появлению наблюдаемых в ксенолитах содержаний изотопа He^3 , во всяком случае в течение последних 2-3 млрд лет.

Таким образом, известные ядерные процессы (радиоактивный распад, деление, ядерные реакции) не могут привести к появлению гелия с наблюдаемым в ксенолитах и в вулканических газах отношением.

2.2. Рассмотрим теперь выдвинутое ранее предположение о происхождении высоких изотопных отношений вследствие разделения изотопов „радиогенного“ гелия при их миграции в природных условиях (Герлинг, Мамырин и др., 1971).

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные находятся в противоречии с этим предположением и позволяют считать его маловероятным.

Э.К. Герлинг, Б.А. Мамырин и другие исследователи показали, что ожидаемое отношение изотопов „радиогенного“ гелия в ультраосновной породе составляет $(He^3/He^4)_{рад} = 10^{-8}$; эта оценка представляется разумной и в свете рассмотренных выше (п. 2.1) данных. Максимальное содержание He^4 в веществе мантии должно составлять величину $\sim 68 \cdot 10^{-6}$ нсм³/г. Перемножая два эти числа, получим содержание $He^3_{рад} = 68 \cdot 10^{-14}$ нсм³/г, которое накопилось бы в веществе мантии за время, равное возрасту Земли. Из сопоставления рассчитанных выше и измеренных (табл. 1) содержаний He^4 и He^3 следует весьма маловероятный вывод: He^3 в ксенолитах сохранился практически полностью (в некоторых образцах - 3, 5, 6 - его содержание даже больше „максимально возможного“), а He^4 утерян практически полностью, его сохранилось менее 1% (в большинстве образцов ~ 0.1%); иными словами, ксенолиты теряли только изотоп He^4 .^{xx} Этот вывод противоречит многочисленным

^x Тщательные исследования кварцев из камерных пегматитов Волыни показали (Прасолов, Толстихин, 1972; Толстихин, Прасолов и др., 1974), что они характеризуются исключительно хорошей сохранностью гелия; выполненные оценки коэффициента диффузии He в кристаллическом кварце привели к величинам порядка $\sim 10^{-19}$ см²/сек., что соответствует радиусу диффузии $\sim 10^{-2}$ см при размерах кристалла около 100 см.

^{xx} Приведенные выше оценки справедливы и для конкретных содержаний урана в исследованных образцах (табл. 3).

данным (в том числе и приведенным в табл. 1) по миграции редких газов: потери He^4 должны сопровождаться потерями He^3 (тем более при существующих в мантии высоких температурах). Итак, высокое содержание He^3 в ультраосновных ксенолитах позволяет считать, что изотопная аномалия гелия в них не связана с дифференциацией изотопов.

2.3. Наиболее привлекательным в свете имеющихся в настоящее время экспериментальных данных представляется следующее объяснение природы высоких изотопных отношений гелия в мантии Земли: наблюдаемый в ксенолитах гелий образовался (см. п. 1) в результате смешения радиогенного гелия [$(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{рад}} = 10^{-7} \div 10^{-8}$] и первичного гелия [$(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{перв}} = (2 \div 4) \cdot 10^{-4}$], который был захвачен Землей в период ее образования. Как известно, первичный гелий был обнаружен впервые Э.К. Герлингом и Л.К. Левским (1956) в метеорите Старое Песьяное, а затем в других метеоритах, в составе солнечного ветра и в образцах с поверхности Луны. Измеренные вариации изотопного состава гелия в ксенолитах могут быть объяснены различной добавкой радиогенного гелия или разной термической историей образцов, приведшей к разным потерям редких газов. Характерно, что гелий с высоким отношением встречается в ксенолитах не только Камчатки, но и Антарктиды, Шпицбергена, Исландии, т.е. мантия Земли в определенных пределах „гомогенна“ относительно содержания первичного гелия.^х

Изотопный состав гелия в ксенолитах является промежуточным между радиогенным и первичным гелием; отношение $\text{He}^3/\text{He}^4 = 10^{-5}$, наиболее типичное для вулканических газов и ксенолитов, могло быть образовано путем смешения радиогенного и первичного гелия в отношении

$$\text{He}_{\text{рад}} / \text{He}_{\text{перв}} \approx 30/1. \quad (6)$$

^х Интересную аномалию в изотопном составе гелия, растворенного в водах Тихого океана, обнаружили американские и канадские исследователи (Clarke, Veg e. a., 1969, 1970); однако происхождение сравнительно небольшого избытка He^3 в океанической воде пока не ясно. Затруднения в однозначной интерпретации этих данных связаны с тем, что в обоих выполненных „разрезах“ — на севере и на юге Тихого океана — максимальное содержание He^3 приурочено к одной и той же довольно небольшой глубине (~2 км).

Таблица 3

Гелий и уран в ксенолитах

Номер образца	He, см ³ /г·10 ⁻⁸	U, г/г·10 ⁻⁹	Th, г/г·10 ⁻⁹	Возраст, 10 ⁶ лет
3	10	5,9	~ 18	71,5
5	30	58	~ 150	27
7	10	48	~ 150	10

Примечание: уран определен методом осколкордиографии А.Н. Комаровым из миллиграммовой навески, поэтому "истинное" содержание урана может несколько отличаться от приведенного в таблице; содержание тория принято равным утроенному содержанию урана.

Измеренные содержания гелия в ксенолитах составляют в среднем величину около $10 \cdot 10^{-8}$ см³/г, что хорошо согласуется с результатами, полученными Г.Д. Функхаузером и др. (Funkhouser, Nougton, 1968). Учитывая соотношение (6), можно оценить содержание в мантии первичного гелия в настоящее время — $He_{перв} \geq 3 \cdot 10^{-9}$ нсм³/г. Если верны предположенные Г.Д. Вассербургом (Wasserburg, Mac Donald e. a., 1964) значения содержания урана и тория в мантии,^x то в ней за все время образования Земли должно было образоваться около $70 \cdot 10^{-6}$ см³/г радиогенного гелия. Следовательно, минимальное количество первичного гелия, которое должно было быть захвачено Землей в период ее образования, составляет $He \approx 2 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Эта величина не является чрезмерно большой; так, в некоторых метеоритах содержание первичного гелия достигает $0,02$ см³/г.

3. Для трех образцов ксенолитов был определен (U + Th)/He возраст (табл. 3). Полученные значения возраста существенно превосходят время, в течение которого образец находился на поверхности Земли (не более 10^6 лет). Это означает, что в образце в основ-

^x Оценка, сделанная Г.Д. Вассербургом с сотрудниками, подтверждается более поздними исследованиями (например, в работе А.Н. Комарова и А.С. Житкова, 1973 г.).

ном находится глубинный гелий, сохранившийся в период резкого уменьшения температуры и давления в момент выброса ксенолита. Подобные и большие значения радиологического возраста были получены Г. Д. Функхаузером и Д. Д. Нотоном (Funkhouser, Noughton, 1968) для ультраосновных включений в лавах гавайских вулканов.

В заключение отметим, что факт нахождения в мантии Земли гелия с высоким изотопным отношением может оказаться полезным при решении целого ряда геохимических задач. Гелий может употребляться в качестве своеобразного изотопного критерия для оценки степени «ювенильности» вещества – природных газов, некоторых горных пород; его появление может свидетельствовать о связи крупных тектонических нарушений с мантией в настоящее время, причем о связи, которая обеспечивает перенос вещества. Полученные результаты следует учитывать при изучении вопросов, связанных с дегазацией Земли. Они имеют отношение и к проблеме диссипации изотопов гелия из атмосферы Земли в космическое пространство. В одной из последних работ (Johnson and Axford, 1969 г.) указывалось на превышение потерь He^3 атмосферой над его поступлением. Наши результаты свидетельствуют о том, что мантия является источником гелия с высоким изотопным отношением, и, следовательно, при подсчете баланса He^3 в атмосфере целесообразно учесть влияние этого источника.

Литература

- Бугаев Э.В., Котов Ю.Д., Розенталь И.Л. Космические мюоны и нейтрино. М., Атомиздат, 1970. 318 с.
- Герлинг Э.К., Левский Л.К. О происхождении инертных газов в каменных метеоритах. – Геохимия, 1956, № 7, с. 59–64.
- Герлинг Э.К., Мамырин Б.А., Толстихин И.Н., Яковлева С.С. Изотопный состав гелия в некоторых горных породах. – Геохимия, 1971, № 10, с. 1209–1217.
- Герлинг Э.К., Толстихин И.Н., Шуколюков Ю.А., Несмелова З.Н., Азбель И.Я. Изотопы аргона и гелий в природных углеводородных газах. – Геохимия, 1967, № 5, с. 608–617.
- Горшков Г.В., Зябкин В.А., Лятковская Н.М., Цветков О.С. Естественный нейтронный фон атмосферы и земной коры. М., Атомиздат, 1966. 410 с.
- Мамырин Б.А., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л., Толстихин И.Н. Определение изотопного состава гелия в атмосфере. – Геохимия, 1970, № 6, с. 721–730.

- Мамырин Б.А., Толстихин И.Н., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л. Аномальный изотопный состав гелия в вулканических газах. - Докл. АН СССР, 1969а, т. 184, № 5, с. 1197-1199.
- Мамырин Б.А., Толстихин И.Н., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л. Применение магнитного резонансного масс-спектрометра для изотопных анализов природного гелия. - Геохимия, 1969б, № 5, с. 595-602.
- Мамырин Б.А., Толстихин И.Н., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л. Изотопный состав гелия в вулканическом газе Исландии. - Геохимия, 1972, № 11.
- Мамырин Б.А., Шустров В.Н. Масс-спектрометр высокой разрешающей способности с двухкаскадным временным разделением ионов. - Приборы и техника эксперимента, 1962, № 5.
- Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. К вопросу о происхождении изотопа He^3 в микровключениях сотового кварца Волыни. - Геохимия, 1972, № 6.
- Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Басков Е.А., Каменский И.Л., Ануфриев Г.С., Суриков С.Н. Изотопы гелия в газах термальных источников Курило-Камчатской вулканической области. - В кн.: Очерки соврем. геохимии и аналит. химии. М., "Наука", 1972а, с. 405-414.
- Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В. Аномальный изотопный состав гелия в некоторых ксенолитах. - Геохимия, 1972б, № 5, с. 629-631.
- Толстихин И.Н., Прасолов Э.М., Яковлева С.З. Происхождение изотопов He и Ar в минералах камерных пегматитов Волыни. - Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1974, вып. 1.
- Aldrich L.T., Nier A.O. The occurrence of He^3 in natural sources of helium. *Phys. Rev.*, 1948, vol. 74, N 11, p. 1590.
- Anders E., Heymann D., Mazar E. Isotopic composition of primordial He in carbonaceous chondrite. - *Geochim., et Cosmochim. Acta*, 1970, vol. 34, p. 127.
- Clarke W.B., Beg M.A., Graig H. Excess He^3 in the sea: evidence for terrestrial primordial helium. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1969, vol. 6, p. 213-220.
- Clarke W.B., Beg M.S., Graig H. Excess He^3 at the North Pacific geosecs station. - *J. Geophys. Res.*, 1970, vol. 75, N 36, p. 7676-7678.
- Funkhouser G.J., Nougton J.J. Radiogenic He and Ar in ultramafic inclusions - from Hawaii. - *J. Geophys. Res.*, 1968, vol. 73, N 14, p. 4601-4607.

- Hoffman D.C., Lawrence F.O., Mewherter J.L., Rourke F.M. Detection of Pu^{244} in nature. - Nature, 1971, vol. 234, N 5325, p. 132-134.
- Kalbitzer S., Kiko J., Zähringer S. The diffusion of He^3 and He^4 in LiF. - Z. Naturforsch., 1969, Bd. 24a, N 12.
- Kunz W., Schintlmeister J. Tabellen der Atomkerne. T. II. Kernreaktionen. Berlin, Acad. verlag, 1965.
- Kuroda P.K. Pu^{244} in early solar sistem. - Nature, 1969, vol. 221, N 5182.
- Morrison P., Pine J. Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. - Ann. N. Y. Acad. Sci., 1955, vol. 62, art. 3, p. 69-92.
- Takagi J. Rare gas anomalies and intense muon fluxes in the past. - Nature, 1970. vol. 227, N 5256, p. 362-363.
- Takagi J., Sakamoto K., Tanaka S. Terrestrial Xe anomaly and explosion of our galaxy. - J. Geophys. Res., 1967, vol. 72, N 8, p. 2267-2270.
- Wasserburg G.J., Huneke J.C., Burnett D.S. Correlation between fission tracks and fission type xenon in meteoritic whitlokite. - J. Geophys. Res., 1969, vol. 74, N 17, p. 4221-4232.
- Wasserburg G.J., Mac Donald G.J., Hoyle F., Fowler W.A. Relative contributions of U, Th, K to heat productions in the Earth. - Sci., 1964, vol. 147, p. 465-467.
- Wasserburg G.J., Mazar E., Zartman R.E. Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases. - Earth. Sci. and meteorit., North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1963, p. 219-240.

ДИФФУЗИЯ ИЗОТОПОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ В ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

О возможности разделения изотопов лития и калия в природных алюмосиликатах. Различие термодинамических и кинетических свойств отдельных изотопов обуславливает их разделение в ряде процессов: химический изотопный обмен, диффузия, термодиффузия и др. Изучение фракционирования изотопов в геологических объектах дает уникальную информацию о физико-химических условиях протекания природных процессов и их направленности. В настоящее время в изотопной геологии широко используется фракционирование изотопов водорода, углерода, кислорода и серы. Значительно менее изучено фракционирование в природных условиях изотопов таких важных в петрогенном отношении элементов, как литий и калий, хотя в лабораторной практике процесс сепарации был установлен. Так, например, Т. Тэйлор и Г. Юри (Taylor, Urey, 1938) исследовали изотопное фракционирование Li^6 , Li^7 и K^{39} , K^{41} при прохождении растворов их солей в разделительной колонке с натриевым цеолитом. Отношение $\text{Li}^7 / \text{Li}^6$ увеличивалось на 25%, а $\text{K}^{39} / \text{K}^{41}$ на 10%.

Учитывая различие в кинетических свойствах отдельных изотопов, одним из процессов, вызывающих их фракционирование в природе, следует считать процесс диффузии атомов, т.е. процесс массопереноса в твердом или жидком состоянии. Если предположить массоперенос из некоторого источника, например от какой-нибудь внутренней плоскости, в полубесконечное пространство, то концентрация элемента на расстоянии x описывается следующим уравнением:

$$C_x = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right),$$

где D — коэффициент диффузии; t — время диффузии. Используя известную для коэффициентов диффузии легкого и тяжелого изотопов зависимость от их масс

$$D_L / D_T = \sqrt{m_T / m_L} = k,$$

выражению для изотопного обогащения δ можно придать вид

$$S = \left(\frac{C_{Л} C_{Т.0}}{C_{Т} C_{Л.0}} - 1 \right) \cdot 10^2 = \left(\frac{1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_T t k}}}{1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_T t}}} - 1 \right) \cdot 10^2.$$

Рис. 1 (Senftle, 1955) иллюстрирует изменение концентрации элемента и степени фракционирования по мере удаления от контакта для значения $k = 1.0097$. Согласно рис. 1, очевидно, что заметное

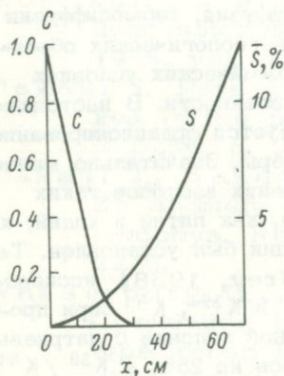


Рис. 1. Изменение концентрации C и обогащения S с расстоянием от контакта.

$$D = 9.7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек.}; t = 100 \text{ дней}; k = 1.0097.$$

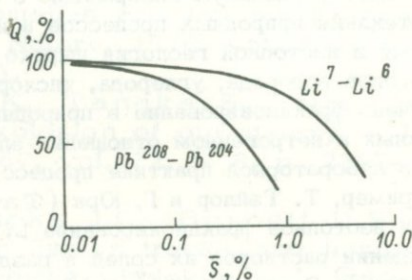


Рис. 2. Обогащение S как функция количества продиффундировавшего элемента.

обогащение наступает лишь там, где концентрация составляет меньше 0.1 первоначальной концентрации в источнике. Эффект будет заметен в области низкоконтрационного диффузионного фронта при перенесении следовых количеств обогащенного элемента.

В связи с этим при поисках изотопных вариаций наибольшее значение приобретают два случая фракционирования: а) обогащение тяжелым изотопом в небольшой части элемента, оставшегося в кристалле после диффузии; б) обогащение легким изотопом в случае диффузии через границу двух сред. В первом случае значительные изменения изотопного состава могут наблюдаться в оставшемся после диффузии небольшом количестве мигрировавшего элемента. Рис. 2 (Senftle, 1955) иллюстрирует связь между долей потери и изотопным смещением при диффузии элемента из зерна определенного радиуса. Естественно, что доля потери обуславливается размерами зерна и коэффициентом диффузии элемента. Примером второго из

указанных выше случаев фракционирования служит миграция элемента через границу двух сред — явление, широко распространенное в геологии при контактовом взаимодействии дайки и вмещающей породы или при метаморфизме осадков. В случае диффузии через границу двух сред, так же как и в случае диффузии из кристалла, изотопное фракционирование обусловлено величинами коэффициента диффузии D и времени диффузии \sqrt{Dt} , а также локализовано областью переноса малых количеств элемента. Кроме того, коэффициент диффузии экспоненциально меняется с температурой ($D = D_0 e^{-E/RT}$), в связи с чем при метаморфизме области повышенных температур становятся особенно перспективными. Однако на разделение изотопов во время миграции может накладываться эффект изотопного обмена, зависящий от температуры, что существенно осложняет картину фракционирования, затрудняя обнаружение и интерпретацию эффекта.

Измерение небольших вариаций изотопного состава элементов в твердой фазе связано с выполнением прецизионного масс-спектрального анализа. Игнорирование процесса фракционирования изотопов, особенно легких элементов, на ленте ионного источника может привести к ложным смещениям изотопного состава. С другой стороны, эффект „памяти“ в масс-спектрометре способен нивелировать какие-либо различия в изотопном составе. В связи с этим результаты по исследованию изотопного состава элементов в твердой фазе весьма противоречивы. Так, В. Кемпфе и И. Церингер (Kempfe, Zähringer, 1966) указали на отличие отношения K^{39}/K^{41} между гранитами и метеоритами в пределах 5%. Однако сами авторы считают это различие незначимым. Отчетливое фракционирование изотопов калия было отмечено рядом авторов в геологических объектах, приуроченных к зонам контактового взаимодействия. Одна из первых работ (Verbeek, Schreiner, 1967) была посвящена изучению изотопных отношений K^{39}/K^{41} в зоне гранитной интрузии и амфиболитовых вмещающих пород на разных расстояниях от контакта в граните и амфиболите. Обнаруженный эффект фракционирования ($\approx 3,5\%$) объясняется как результат наложения действия отдельных тарелок (слой такой толщины, в котором отношение K^{39}/K^{41} меняется, как $\sqrt{41/39}$). Изотопное смещение калия было обнаружено этими же авторами (Schreiner, Verbeek, 1971) в зоне контакта ксенолитов с вмещающими их карбонатами. Фракционирование изотопов калия ($\approx 2\%$) было отмечено также в экспериментально полученной диффузионной зональности (Абрамов, Анфилогов, 1969). Эффект изотопного фракционирования калия был обнаружен также в парагенетической ассоциации минералов из метасоматической колонки, состоящей из диопсида, скаполита и паргасита, на контакте диопсидового сланца с гранитом — рис. 3 (Перминов, Брандт, 1970). В то же время М. Ш. Кавиладзе и И. В. Абашидзе (1964), применив механическое переключение в ионном источнике нитей с эталоном

и образцом, пришли к выводу об отсутствии в природе явлений изотопного фракционирования калия.

Поиски вариаций изотопного состава лития в геологических объектах представляются более перспективными (чем калия) из-за малого атомного веса и наличия его в минералах в следовых количествах. В настоящее время в литературе имеется всего несколько работ, посвященных изучению изотопного состава лития в земных минералах. Одна из них относится к поискам возможного утяжеления изотопного состава лития за счет ядерной реакции (Л.К. Левский и др., 1970 г.) $B^{10} + n \rightarrow Li^7 + \alpha$. Эта возможность была проверена на четырех урановых минералах различного возраста. Авторы не обнаружили значимого различия в изотопном составе лития. Изотопный состав лития исследовался в зональности альбитизированных гранитов и околожильных изменений оловяно-вольфрамовых месторождений Забайкалья. При определении изотопного состава лития в слюдах, принадлежащих одной и той же фации регрессивного ряда постмагматических метасоматитов, были найдены вариации отношения Li^7/Li^6 для образцов с разной степенью измененности. От ранних стадий к поздним по мере снижения температуры вариации достигают 25% (Исаков, Перминов, Брандт, 1969).

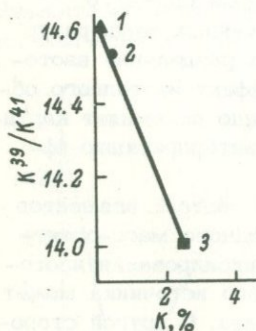


Рис. 3. Изотопный состав калия в паргенезисе диопсид (1)–скаполит(2)–паргасит(3) в функции концентрации.

Учитывая рассмотренные выше наиболее перспективные случаи фракционирования изотопов за счет диффузии, мы решили исследовать изменение изотопного состава лития и калия в зонах контактового взаимодействия, а также в таких геологических процессах, как метаморфические изменения минералов и кристаллизационная дифференциация. Подробное обсуждение объектов исследования и результатов предваряется описанием методики эксперимента, поскольку достоверность полученной информации целиком определяется тщательностью изотопного анализа.

Теория и методика изотопного анализа лития и калия. Анализ изотопного состава лития и калия в геохимических объектах проводился на серийном масс-спектрометре методом термоионной эмиссии. Одноленточный ионный источник был модернизирован в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе С.П. Самсонова и др. (настоящий сборник, с.228), что позволило свести к минимуму дискриминирующие факторы, связанные с геометрией источника, и повысить его эффективность.

Анализируемое вещество без предварительной обработки наносилось на вольфрамовую ленту ионного источника в виде суспензии бидистиллята. В качестве приемника ионов использовался однолучевой приемник и обычный электрометрический усилитель с выходом на самописец. Масс-спектрометр был дополнен электронной схемой развертки по магнитному полю, дававшей возможность быстро переходить от записи Li^7 к записи Li^6 при одновременном переключении шкал усилителя. Скважность при измерении изотопных отношений составляла 2 мин. (рис. 4). Запись лития в образцах проводилась на шкалах усилителя 0,1-1 в. Ионный ток составлял $\sim 10^{-12}$ а.

В ходе эксперимента наблюдалось увеличение во времени отношения Li^7 / Li^6 за счет фракционирования (Левский, Мурин, Заславский, 1969). Применение формулы Релея давало возможность представить текущие значения изотопного отношения ($\ln y$) в виде линейного полинома относительно t :

$$\ln y = a + bt.$$

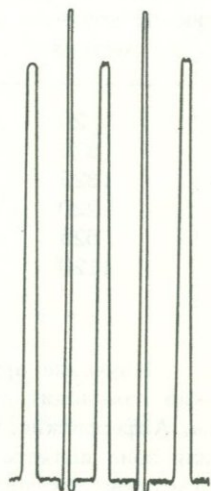


Рис. 4. Сигналы Li^7 и Li^6 на ленте самописца.

Расчеты, проведенные на ЭВМ БЭСМ-4, позволили найти a и b , соответствующие дисперсии S_a, S_b , а также дисперсию S_0 , характеризующую разброс величины $y = Li^7/Li^6$. Исключение химической обработки, предотвращающее возможное загрязнение пробы, и строгий учет фракционирования снизили внутреннюю ошибку опыта до 0,1-0,2% при ошибке воспроизводимости единичного измерения $< 0,5\%$ для лития и $< 1\%$ для калия.

Объекты исследования, экспериментальные результаты и их обсуждение. В качестве объекта для изучения возможного фракционирования изотопов лития и калия при процессах диффузии элементов в минералах были выбраны гнейсы беломорского комплекса в зоне контакта с ультраосновной щелочной интрузией Озерная Варака. Вмещающие породы древнего возраста, обладающей сложной метаморфической историей, были омоложены в последний раз в каледонское время ($400 \cdot 10^6$ лет) под влиянием внедрения интрузии Озерная Варака.

Геолого-петрографические, геохронологические и кинетические исследования указывали на многообразии процессов изменения минералов, интенсивность которых закономерно увеличивалась по мере приближения к контакту.

Таблица 1

Концентрации лития и калия в минералах зоны интрузии
Озерная Варака

Номер образца, соответствующий расстоянию от контакта в метрах	Минерал	Li, %	K, %
20	Плагиоклаз	0,000024	2,27
370	"	0,00023	0,741
1325	"	0,00039	0,325
220	Биотит	0,0118	7,47
525	"	0,0272	7,60
1120	"	0,0357	7,80

Изучение аргограмм биотитов указывало на чисто термические изменения для ряда образцов, удаленных от контакта (Морозова, Алферовский, 1972). В то же время вблизи контакта исследуемая зона является примером метасоматических изменений, особенно отчетливо проявившихся в процессе альбитизации плагиоклаза и образования эгирина по биотиту.

Метасоматические изменения часто обуславливаются заменой одних элементов на другие без нарушения основной кристаллической структуры. Именно такой процесс диффузии в твердом состоянии может привести к обогащению элемента, остающегося в кристалле в малой концентрации, тяжелым изотопом. Обогащения легким изотопом следует ожидать в процессах привноса элемента в малых количествах.

В табл. 1 приведены концентрации лития и калия в некоторых разноизмененных минералах, т.е. разноудаленных от контакта. Отчетливо наблюдается вынос лития из биотитов и плагиоклазов при приближении к контакту, а также привнос калия при процессе альбитизации плагиоклаза. Изучение вариаций изотопного состава лития и калия представлялось целесообразным провести на слюдах и плагиоклазах, подверженных действию контактового метаморфизма. На изотопный анализ был отобран также эгирин, развивающийся метасоматически по биотиту № 220. Следует заранее отметить, что трудно было ожидать изменения изотопного состава калия в слюдах, поскольку в слюдах он один из основных элементов, формирующих кристалл. Исследовать изотопию калия представлялось перспективным только в случае образца плагиоклаза № 370, так как среди всех

плаггиоклазов именно этот образец характеризуется наименьшей долей привнесенного калия.

Результаты изотопного анализа калия и лития в исследованных образцах представлены в табл. 2 и 3. В таблицах приведены средние значения Li^7/Li^6 , K^{39}/K^{41} , внутренняя ошибка опыта и среднеквадратичные ошибки воспроизводимости. Обработка данных проводилась при использовании критерия Фишера F для сравнения квадратичных отклонений и критерия Стьюдента t для средних значений образцов и эталона:

$$t = \frac{\bar{y}_3 - \bar{y}_0}{\sqrt{\frac{s'^2}{n_3} + \frac{s'^2}{n_0}}},$$

где

$$s'^2 = \frac{\sum_1^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2 + \sum_1^{n_3} (y_i - \bar{y}_3)^2}{n_3 + n_0 + 2};$$

\bar{y}_3 , \bar{y}_0 и n_3 , n_0 - средние значения изотопных отношений и число опытов для эталона и образца;

$$F = \frac{S_0^2}{S_3^2},$$

где S_3 , S_0 - дисперсии для эталона и образца. Кроме того, вычислялся 95%-ный доверительный интервал для величины δ (максимальное отклонение изотопного состава эталона и образцов) (Худсон, 1967):

$$\frac{(\bar{y}_3 - \bar{y}_0) - tS' \sqrt{\frac{1}{n_3} + \frac{1}{n_0}}}{\bar{y}_0} \cdot 100 \leq \delta \leq \frac{(\bar{y}_3 - \bar{y}_0) + tS' \sqrt{\frac{1}{n_3} + \frac{1}{n_0}}}{\bar{y}_0} \cdot 100.$$

Согласно данным табл. 2, значимых различий изотопного состава калия в исследованных слюдах обнаружено не было. В случае плаггиоклаза обнаружено ожидаемое изменение изотопного состава калия ($\approx 2\%$), объясняемое диффузионным привнесом этого элемента в процессе перекристаллизации.

Результаты измерений изотопного состава лития в слюде, эггирине и плаггиоклазе представлены в табл. 3. В качестве эталона

Таблица 2

Изотопный состав калия минералов зоны интрузии Озерная Варака

Номер образца, со- ответствующий рас- стоянию от контакта в метрах	Минерал	$y = \frac{K^{39}}{K^{41}}$	$\bar{y} \pm \sigma$	F	t	$\delta, \%$
220	Биотит	13.62 \pm 0.03 13.58 \pm 0.04 13.68 \pm 0.02	13.62 \pm 0.03	0.49 (19.2)	0.80 (2.78)	-0.8 \leq δ \leq +1.6
1120	"	13.78 \pm 0.05 13.60 \pm 0.06 13.65 \pm 0.05	13.67 \pm 0.06	-	-	-
370	Плагиоклаз	14.07 \pm 0.03 13.80 \pm 0.03 13.87 \pm 0.06	13.91 \pm 0.08	2.72 (19.2)	3.15 (2.78)	-3.9 \leq δ \leq -0.28
1325	"	13.57 \pm 0.04 13.71 \pm 0.04 13.60 \pm 0.05	13.62 \pm 0.04	-	-	-

Таблица 3

Изотопный состав лития в минералах зоны интрузии Озерная Варака

Номер образца, соответствующий расстоянию от контакта в метрах	Минерал	$y = Li^7/Li^6$	$\bar{y} \pm \sigma$	F	t	$\delta, \%$
220	Биотит	11.41 \pm 0.01 11.34 \pm 0.01 11.41 \pm 0.01 11.49 \pm 0.01 11.57 \pm 0.01	11.44 \pm 0.04	0.71 (4.5)	16 (2.23)	$-4 \leq \delta \leq -3$
220	Эгирин	11.12 \pm 0.01 11.25 \pm 0.01 11.25 \pm 0.01	11.21 \pm 0.04	1.67 (5.1)	7.7 (2.31)	$-2.5 \leq \delta \leq -1$
370	Биотит	11.36 \pm 0.01	-	-	-	-
1120	"	11.03 \pm 0.01 10.96 \pm 0.01 11.08 \pm 0.01 10.98 \pm 0.02 10.97 \pm 0.01 10.97 \pm 0.03 11.05 \pm 0.01	11.01 \pm 0.02	-	-	-

Таблица 3 (продолжение)

Номер образца, соответствующий расстоянию от контакта в метрах	Минерал	$y = \text{Li}^7/\text{Li}^6$	$\bar{y} \pm \sigma$	F	t	$\delta, \%$
370	Плагиоклаз	11.15 \pm 0.03 11.01 \pm 0.02 11.20 \pm 0.02	11.12 \pm 0.05	1.23 (5.8)	3.9 (2.45)	-4.3 \leq δ \leq -2.3
1325	"	10.74 \pm 0.02 10.71 \pm 0.01 10.74 \pm 0.01 10.80 \pm 0.02 10.74 \pm 0.02	10.75 \pm 0.02	-	-	-

для сравнения в случае слюд и эгирина, развивающихся по биотиту, использовался биотит № 1120, расположенный вдали от интрузии и не затронутый контактными изменениями. В качестве эталона для плагиоклаза использовался плагиоклаз вдали от контакта № 1325. Обнаружены значимые отклонения изотопного состава лития для всех вышечисленных минералов, свидетельствующие о разделении изотопов в процессе изменения.

Зона контакта гнейс-амфиболит. Для изучения процессов фракционирования изотопов лития и калия в процессе диффузии через границу двух сред был выбран образец из беломорской гнейсо-амфиболитовой толщи, Кольский полуостров (рис. 5). Сингенетичные гнейс и амфиболит возникли из-за первичной неоднородности состава доэтаморфического субстрата толщи. Ниже дается описание шлифа:

а) гранат-биотитовый гнейс (мелкозернистый - 0.1-0.3 мм) состоит главным образом из плагиоклаза и кварца, малого количества калиевого полевого шпата и биотита, редко граната и роговой обманки;

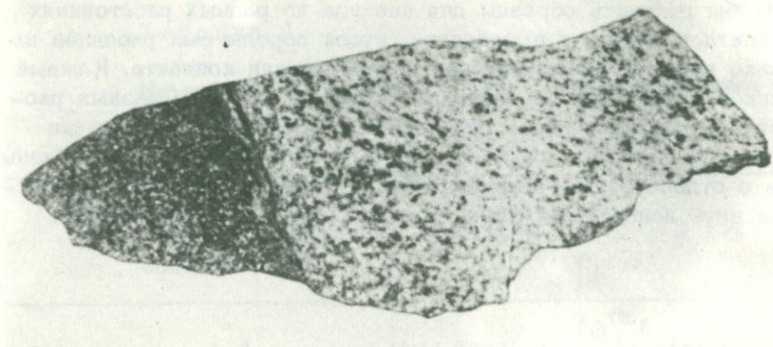


Рис. 5. Фотография контактной зоны гнейс-амфиболит. Уменьшено в 2.5 раза.

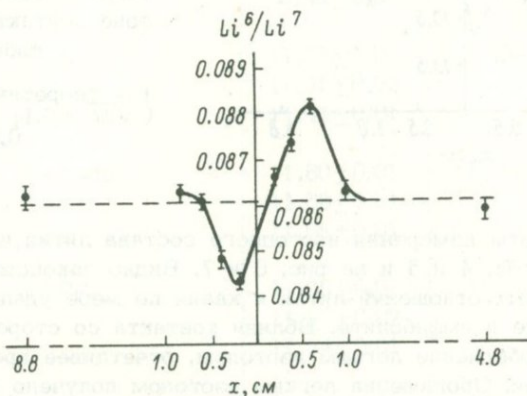


Рис. 6. Изменение изотопного состава лития в зоне контакта гнейс-амфиболит.

б) полевошпато-гранатовый амфиболит состоит из голубовато-зеленой роговой обманки, кварца, плагиоклаза и редко биотита, плагиоклаза и граната. Размер зерен роговой обманки до 1.0, остальных - до 0.3 мм;

в) контактовая зона (2-4 мм) полностью сложена мелкочешуйчатым биотитом и мелкозернистым перекристаллизованным агрегатом кварц-полевошпатового состава (мигматизация). Мелкочешуйчатый биотит замещает на контакте роговую обманку амфиболита с выделением рудного минерала (магнетита), агрегаты которого вытянуты вдоль контакта.

Чтобы получить образцы для анализа на разных расстояниях от контакта в гнейсе и амфиболите, кусок породы был распилен на несколько прямоугольных брусков поперек линии контакта. Каждый из брусков разрезался на пластины толщиной 4 мм на разных расстояниях от контакта вдоль последнего. Расстояние до контакта считалось от середины пластины. Затем пластины были раздроблены каждая в отдельности и отквартованы. Полученные пробы наносились на нить ионного источника в виде суспензии бидистиллята.

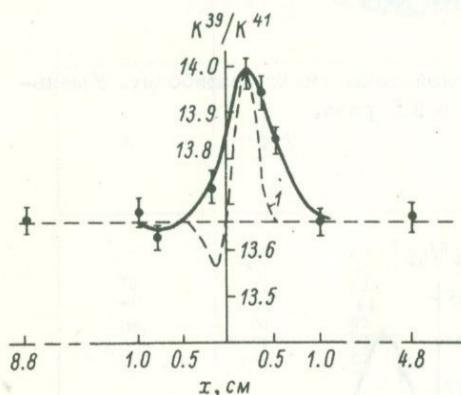


Рис. 7. Изменение изотопного состава калия в зоне контакта гнейса-амфиболит.

1 — теоретическая кривая ($\sqrt{Dt} = 0.1$; $C_2^0/C_1^0 = 0.15$).

Результаты измерения изотопного состава лития и калия представлены в табл. 4 и 5 и на рис. 6 и 7. Видно закономерное изменение изотопных отношений лития и калия по мере удаления от контакта в гнейсе и амфиболите. Вблизи контакта со стороны гнейса наблюдается обеднение легким изотопом, отчетливее проявляющееся в случае лития. Обогащение легким изотопом получено в амфиболите с максимумом обогащения для лития ~3% на расстоянии 6 мм от контакта, для калия ~2.5% на расстоянии 2 мм от контакта.

Для интерпретации экспериментальных данных по фракционированию изотопов лития и калия в зоне контакта гнейса-амфиболит можно использовать модель плоского контакта двух полупространств. В случае диффузии вдоль градиента концентрации за время t из полупространства 1 в полупространство 2 из уравнения Фика находим концентрация элемента в зависимости от расстояния до плоскости контакта:

$$C_1(xt) = \frac{C_1^0}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad - \text{полупространство 1;}$$

$$C_2(xt) = \frac{C_1^0}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad - \text{полупространство 2.}$$

Таблица 4

Изменение изотопного состава лития в зоне контакта гнейс-амфиболит

Номер образца, соответствующий расстоянию от контакта в мм	$y = Li^7/Li^6$	$\bar{y} \pm \sigma$
А-2	11.54 \pm 0.01 11.52 \pm 0.01 11.54 \pm 0.02	11.53 \pm 0.01
А-4	11.41 \pm 0.01 11.41 \pm 0.01 11.44 \pm 0.01	11.43 \pm 0.01
А-6	11.27 \pm 0.01 11.31 \pm 0.02 11.44 \pm 0.01	11.34 \pm 0.05
А-48	11.60 \pm 0.01 11.66 \pm 0.01 11.68 \pm 0.01	11.65 \pm 0.02
Г-2	11.85 \pm 0.01 11.90 \pm 0.02 11.84 \pm 0.01	11.86 \pm 0.02
Г-4	11.61 \pm 0.01 11.59 \pm 0.01 11.59 \pm 0.01	11.60 \pm 0.01
Г-8	11.58 \pm 0.02 11.50 \pm 0.01 11.62 \pm 0.01	11.57 \pm 0.03
Г-48	11.55 \pm 0.01 11.58 \pm 0.02 11.62 \pm 0.01 11.59 \pm 0.01 11.59 \pm 0.02	11.59 \pm 0.02

Примечание: А - амфиболит, Г - гнейс.

Таблица 5

Изменение изотопного состава калия в зоне контакта гнейс-амфиболит

Номер образца, соответствующий расстоянию от контакта в мм	$y = K^{39}/K^{41}$	$\bar{y} \pm \sigma$
А-2	14.02 ± 0.03 13.98 ± 0.04 13.86 ± 0.04 14.06 ± 0.03	13.98 ± 0.04
А-4	13.89 ± 0.05 13.85 ± 0.02 13.97 ± 0.04 14.00 ± 0.02	13.93 ± 0.04
А-6	13.90 ± 0.01 13.78 ± 0.02 13.80 ± 0.02	13.83 ± 0.03
А-8	13.78 ± 0.02 13.75 ± 0.03 13.77 ± 0.01 13.77 ± 0.01	13.76 ± 0.02
А-10	13.64 ± 0.01 13.74 ± 0.03 13.70 ± 0.04 13.55 ± 0.02	13.66 ± 0.05
А-48	13.78 ± 0.02 13.60 ± 0.03 13.60 ± 0.01 13.79 ± 0.02 13.61 ± 0.03	13.67 ± 0.05
Г-2	13.78 ± 0.03 13.60 ± 0.04 13.84 ± 0.04	13.74 ± 0.05

Таблица 5 (продолжение)

Номер образца, соответствующий расстоянию от контакта в мм	$y = K^{39}/K^{41}$	$\bar{y} \pm \sigma$
Г-8	13.55 \pm 0.02	13.63 \pm 0.04
	13.72 \pm 0.04	
	13.65 \pm 0.03	
	13.59 \pm 0.03	
Г-10	13.70 \pm 0.02	13.61 \pm 0.03
	13.69 \pm 0.01	
	13.69 \pm 0.01	
Г-88	13.64 \pm 0.02	13.68 \pm 0.03
	13.73 \pm 0.03	
	13.60 \pm 0.03	
	13.70 \pm 0.01	
	13.76 \pm 0.02	

Примечание: А - амфиболит, Г - гнейс.

При этом концентрация элемента в полупространстве 1 есть c_1^0 , а в полупространстве 2 равна $c_2^0 = 0$ в начальный момент времени. Учитывая, что

$$D_{Li^6} / D_{Li^7} = \sqrt{\frac{m_7}{m_6}} = 1.08,$$

соответствующие концентрации изотопов лития для полупространств 1 и 2 можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} c_1^{Li^6}(xt) &= \frac{c_1^0}{2} \cdot \frac{R}{1+R} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{Li^6}t}} \right); \\ c_1^{Li^7}(xt) &= \frac{c_1^0}{2} \cdot \frac{1}{1+R} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\frac{D_{Li^6}t}{1.08}}} \right); \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} c_2^{\text{Li}^6}(xt) &= \frac{c_1^0}{2} \cdot \frac{R}{1+R} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Li}^6}t}} \right); \\ c_2^{\text{Li}^7}(xt) &= \frac{c_1^0}{2} \cdot \frac{1}{1+R} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\frac{D_{\text{Li}^6}t}{1.08}}} \right), \end{aligned} \right\} (2)$$

где R - изотопное отношение $\text{Li}^6 / \text{Li}^7$ в обоих полупространствах при $t=0$. Из (1) и (2) получаем изотопные отношения:

$$\left(\frac{\text{Li}^6}{\text{Li}^7} \right)_{\text{II}} = \frac{c_2^{\text{Li}^6}}{c_2^{\text{Li}^7}} = R \frac{1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\frac{Dt}{1.08}}}} - \text{полупространство 2; (3)}$$

$$\left(\frac{\text{Li}^6}{\text{Li}^7} \right)_{\text{I}} = R \frac{1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\frac{Dt}{1.08}}}} - \text{полупространство 1. (4)}$$

Для случая, когда концентрация элемента в полупространстве 2 отлична от нуля и равна c_2^0 , (2) принимает вид:

$$c_2^{\text{Li}^6}(xt) = \frac{c_1^0}{2} \cdot \frac{R}{1+R} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + c_2^0 \frac{R}{1+R};$$

$$c_2^{\text{Li}^7}(xt) = \frac{c_1^0}{2} \cdot \frac{1}{1+R} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\frac{Dt}{1.08}}} \right) + c_2^0 \frac{1}{1+R}$$

и

$$\left(\frac{\text{Li}^6}{\text{Li}^7} \right)_{\text{II}} = R \frac{2 \frac{c_2^0}{c_1^0} + \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)}{2 \frac{c_2^0}{c_1^0} + \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\frac{Dt}{1.08}}} \right)}. (5)$$

Аналогичные выражения справедливы для изотопных отношений $\text{K}^{39} / \text{K}^{41}$, причем

$$D_{K39} / D_{K41} = \sqrt{\frac{m_{41}}{m_{39}}} = 1.025 .$$

На основании (3), (4), (5) был проведен расчет изотопного отношения Li^6 / Li^7 в зависимости от расстояния x до контакта для различных значений \sqrt{Dt} и C_2^0 / C_1^0 (табл. 6). Данные табл. 6

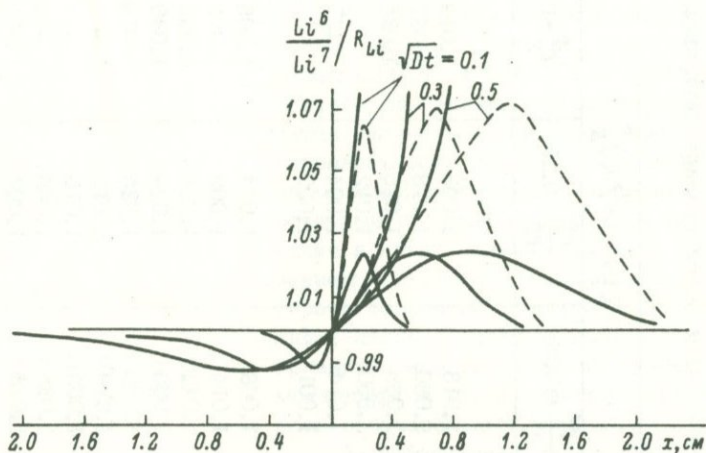


Рис. 8. Теоретические кривые изотопного отношения в зависимости от расстояния до контакта для разных значений \sqrt{Dt} и C_2^0 / C_1^0 .

графически представлены на рис. 8. Как видно из этого рисунка, при $x \rightarrow \infty$ в полупространстве 1 не происходит разделения изотопов ($Li^6 / Li^7 \rightarrow R$). Вблизи контакта наблюдается обеднение легким изотопом. С уменьшением \sqrt{Dt} максимум обеднения приближается к плоскости раздела. Что касается полупространства 2, то теоретически здесь имеет место обогащение легким изотопом. При $C_2^0 \neq 0$ возникает четкий максимум обогащения, величина которого растет с уменьшением C_2^0 / C_1^0 и сдвигается вправо от контакта с увеличением \sqrt{Dt} . Следовательно, максимальная величина изотопного смещения определяется маскирующим влиянием фонов.

На рис. 7 сопоставлены экспериментальная и теоретическая кривые для калия. Направление массопереноса из гнейса в амфиболит подтверждается закономерным изменением содержания калия (табл. 7) и соответствует значению $C_2^0 / C_1^0 = 0.26$. Действительное

Таблица 6

Теоретические значения Li^6/Li^7 при диффузии лития через границу двух сред

\sqrt{Dt}	$x, \text{ см}$	$1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{1.08Dt}}$	$(\text{Li}^6/\text{Li}^7/R)_{II}$			$\left(\frac{\text{Li}^6}{\text{Li}^7}/R\right)_I$
				$\frac{c_2^0}{c_1^0} = 0.05$	$\frac{c_2^0}{c_1^0} = 0.25$	$c_2^0 = 0$	
0.1	0.05	0.72367	0.71310	1.013	1.008	1.013	0.991
	0.10	0.47950	0.46210	1.030	1.018	1.037	0.988
	0.20	0.15730	0.14135	1.066	1.025	1.085	0.991
	0.30	0.03389	0.02737	1.050	1.012	-	0.996
	0.40	0.00468	0.00327	1.014	1.004	-	0.997
	0.50	0.00041	0.00024	1.001	1.000	-	0.999
0.3	0.10	0.81001	0.80235	1.008	1.004	1.006	0.993
	0.20	0.64072	0.63064	1.014	1.009	1.015	0.991
	0.40	0.34337	0.32429	1.042	1.023	1.039	0.988
	0.50	0.24048	0.22230	1.056	1.024	1.080	0.989
	0.60	0.15730	0.14135	1.066	1.025	-	0.991
	0.70	0.09800	0.08447	1.070	1.023	-	0.933
	0.80	0.05998	0.05098	1.059	1.015	-	0.995
	1.00	0.01819	0.01387	1.038	1.008	-	0.997
	1.20	0.00467	0.00326	1.013	1.002	-	0.999

0.5	0.10	0.88754	0.88310	1.004	1.008	1.005	0.996
	0.20	0.77730	0.76865	1.009	1.007	1.008	0.993
	0.50	0.47950	0.46210	1.030	1.018	1.029	0.988
	0.60	0.39614	0.37754	1.039	1.021	1.042	0.988
	0.80	0.25790	0.23936	1.050	1.025	1.080	0.989
	1.00	0.15730	0.14135	1.066	1.025	-	-
	1.20	0.08969	0.07710	1.071	1.021	1.160	0.993
	1.50	0.03889	0.02787	1.051	1.014	-	-
	2.00	0.00468	0.00327	1.013	1.002	-	0.999

значение может быть еще ближе к теоретическому 0,15, так как размеры образца не дали возможности выйти на уровень максимальной концентрации калия в гнейсе. Таким образом, полученные экспериментально закономерности вариаций изотопных отношений калия соответствуют формализму диффузионного переноса калия из гнейса в амфиболит.

Концентрации лития в амфиболите и гнейсе вдали от контакта соответственно равны 0,00187 и 0,00107. Следовательно, в настоящее время изотопные вариации лития являются единственной памятью о направленности процесса миграции этого элемента. Имеет смысл отметить, что истинные границы раздела при переносе калия и лития отличны (рис. 6, 7). Объяснением может быть неоднородность субстрата осадочной толщи относительно калия и лития. Однако только дальнейшее сравнительное изучение интрузивных и метаморфических контактов позволит сделать окончательные выводы.

Амфиболитовая дайка. Объектом для изучения возможного разделения изотопов лития в процессе кристаллизационной дифференциации явилась амфиболитовая дайка основных пород, вертикально залегающая в глыбе гранито-гнейсового фундамента. Дайка сложена полевошпатовыми амфиболитами (плаггиоклаз, обыкновенная роговая обманка, немного кварца и биотита). Направленность кристаллизационной дифференциации фиксировалась изменением K/Rb отношения. В табл. 8 приведены данные содержания K , Rb и K/Rb отношения в исследованной дайке по мере продвижения от контакта с вмещающими гнейсами к центру интрузивного тела. Увеличение содержания рубидия к центру интрузивного тела показывает тенденцию к дифференциации в отношении рубидия с накоплением последнего в центре дайки. Определение концентрации лития двух крайних образцов обнаружило

Таблица 7

Изменение концентрации лития и калия в зоне контакта гнейс-амфиболит

Номер образца, соответствующий расстоянию от контакта в мм	K, %	Li, %
Г-88	4.98	0.00107
Г-39	1.99	0.00215
Г-16	1.57	0.00200
А-12	1.66	0.00230
А-25	1.48	0.00250
А-48	1.30	0.00187

Примечание: Г - гнейс, А - амфиболит.

вариации. В последних столбцах табл. 8 приведены концентрации лития и результаты измерения его изотопного состава. Обнаруженное смещение составляет ~1.8%. Различие значимо при 95%-ной доверительной вероятности.

Метасоматическая зональность. Все проведенные исследования изотопного состава лития показывают, что изотопные смещения лития не превышают 3% и, таким образом, не согласуются с литературными данными (Исаков, Перминов, Брандт, 1969) о 25%-ном смещении для слюд, образованных из альбитизированных гранитов. Подобные большие смещения представлялись сомнительными ввиду значительной концентрации лития в исследованных литиевых слюдах редкометальных гранитов. В связи с этим было целесообразно провести эксперименты на аналогичном объекте. В качестве такого геологического объекта были выбраны слюды, измененные в процессе постмагматического метасоматического преобразования гранитов Дальнего Востока (Л. Ф. Сырицо, А. С. Житков и др., 1971 г.). Табл. 9 иллюстрирует метасоматическую зональность интрузии и положение в зональности образцов слюд, отобранных на изотопный анализ. Экспериментальные результаты сведены в эту же таблицу. Закономерных вариаций изотопного состава лития по мере изменения пород не наблюдается. Обр. 2, 5, 763 одинаковы по своему изотопному составу, несмотря на разное положение в метасоматической зональности. Смещение изотопного состава в обр. 755 может быть обусловлено особыми физико-химическими условиями кристаллизации

Таблица 8

Изотопный состав лития в амфиболитовой дайке

Расстояние от контакта с гнейсами, м	K, %	Rb, %	K/Rb	Li, %	$y = \frac{Li^7}{Li^6}$	$\bar{y} \pm \sigma$
0,025	0,572	0,00088	650	0,0023	11,17 \pm 0,02 11,33 \pm 0,03 11,11 \pm 0,01 11,12 \pm 0,01	11,18 \pm 0,05
0,175	0,527	0,00080	659	-	-	-
0,650	0,600	0,00267	225	-	-	-
1,250	0,534	0,00260	205	0,0037	10,99 \pm 0,02 10,82 \pm 0,01 11,00 \pm 0,01 11,09 \pm 0,02	10,97 \pm 0,05

Таблица 9

Изотопный состав лития в слюдах, измененных в процессе постмагматического метасоматического преобразования гранитов Дальнего Востока

Вмещающая порода	Ведущие процессы метасоматоза	Характерный тип слюды	Номер образца	$y = Li^7/Li^6$	$\bar{y} \pm \sigma$	Li, %
Крупно- и средне-зернистый порфировидный гранат апикальной фации	Микроклинизация	Литиевый биотит	1	11.18 \pm 0.01 11.10 \pm 0.02 11.18 \pm 0.01	11.15 \pm 0.03	0.46
			2	11.06 \pm 0.01 11.09 \pm 0.02 11.10 \pm 0.01		
			755	11.31 \pm 0.01 11.25 \pm 0.01 11.27 \pm 0.01		
Тот же гранит альбитизированный	Альбитизация	Литиевый биотит измененный	2	11.06 \pm 0.01 11.09 \pm 0.02 11.10 \pm 0.01	11.08 \pm 0.01	1.07
То же	Альбитизация и окварцевание	Цинвальдит	755	11.31 \pm 0.01 11.25 \pm 0.01 11.27 \pm 0.01	11.27 \pm 0.02	0.98-1.35
Апогранит, протолитионит-альбит-кварцевого состава	Окварцевание	Протолитионит	5	11.08 \pm 0.01 11.09 \pm 0.02 11.06 \pm 0.01	11.07 \pm 0.01	0.70

Таблица 10

Изотопный состав лития в слюдах из интрузии альбитизированных гранитов Забайкалья

Минерал	$y = Li^7/Li^6$	$\bar{y} \pm \sigma$
Биотит неизменный	11.01 \pm 0.01 10.97 \pm 0.01	10.99 \pm 0.02
Лепидолит	11.02 \pm 0.01 11.00 \pm 0.01	11.01 \pm 0.01

Таблица 11

Изотопное отношение Li^7/Li^6 для неизменных минералов, принадлежащих к различным геологическим образованиям

Минерал	Место взятия	$\bar{y} \pm \sigma$
Биотит	Гнейсы Беломорья, на расстоянии 1120 м от контакта с интрузией Озерная Варака	11.01 \pm 0.02
	Граниты Забайкалья	10.99 \pm 0.01
	Апограниты Дальнего Востока	11.15 \pm 0.03
Амфиболит	Амфиболитовая дайка	11.18 \pm 0.03
Плагиоклаз	Гнейсы Беломорья	10.75 \pm 0.01
Амфиболит	Кольский полуостров, 48 км от контакта	11.65 \pm 0.01
Гнейс	То же, 88 км от контакта	11.59 \pm 0.02

ных по химическому составу минералов, как биотит и плагиоклаз.

Таким образом, многие вариации следует связать с физико-химическими условиями пород, и, кроме диффузионных моделей, изучение поведения лития может быть весьма перспективным в параген-

но-равновесных ассоциациях минералов различной фациальной приуроченности.

Кратко резюмируя все вышеизложенное, можно сказать следующее.

1. Для исследования изотопного состава лития и калия в минералах был применен метод термоионной эмиссии, исключающий химическую обработку образца. Ошибка воспроизводимости составляет $< 0,5$ для лития и $< 1\%$ для калия. Максимально достигнутая при изотопном анализе чувствительность по содержанию лития в пробе $< 10^{-9}$ г.

2. Обнаруженные вариации изотопного состава лития в результате его диффузии из минералов в процессе тепловой активации в зоне контактового метаморфизма интрузии Озерная Варака составили $\sim 4\%$ для биотита № 220 и $\sim 3\%$ для плагиоклаза № 370.

3. Исследование вариаций изотопного состава лития и калия в зоне контакта гнейс-амфиболит показало закономерные изменения, обусловленные разделением изотопов в случае диффузии в твердом теле при массопереносе через границу двух сред. При образовании гнейса и амфиболита миграция протекала против градиента концентрации лития, и закономерное смещение изотопного состава в этом случае - единственная память о направленности процесса переноса химического элемента.

4. Замечены изменения изотопного состава лития в процессе кристаллизации амфиболитовой дайки. Отклонения составили $\sim 1,8\%$ и значимы при 95%-ной доверительной вероятности.

5. Не подтверждены данные относительно закономерных вариаций изотопного состава лития в слюдах при процессах многократной метасоматической переработки гранитов, а также экстраординарные смещения изотопного состава, достигающие 25% (Исаков, Перминов, Брандт, 1969).

6. Высокая точность изотопного анализа методом термоионной эмиссии, значительные вариации изотопного состава в пределах 1-5%, петрогенетическая важность элемента заставляют считать весьма перспективным изучение вариаций изотопного состава лития в земных силикатах при процессах диффузии, кристаллизационной дифференциации, а также в парагенно-равновесных ассоциациях минералов различной фациальной приуроченности.

7. В связи с высокой точностью, чувствительностью и простой измерений изотопного состава методом термоионной эмиссии следует считать перспективным использование этого метода для исследования вариаций изотопного состава различных элементов в природных алюмосиликатах.

- Абрамов В.А., Анфилогов В.Н. Особенности диффузии калия и натрия в щелочных полевых шпатах. - В кн.: Ежегодник Сиб. отд. Ин-та геохимии, 1969, с. 312.
- Исаков Ю.А., Перминов А.В., Брандт С.Б. К естественному фракционированию изотопов лития. - Геохимия, 1969, № 6, с. 748.
- Кавиладзе М.Ш., Абашидзе И.В. (1964) Ионный источник для одновременного анализа трех образцов твердой фазы. - Сообщ. Груз. АН, 1964, т. 35, № 1.
- Левский Л.К., Мурин А.Н., Заславский В.Г. Применение термоионной эмиссии при анализе изотопного состава свинца и лития. - Геохимия, 1969, № 6, с. 751.
- Морозова И.М., Алферовский А.А. Физико-химические основы интерпретации кажущихся значений $K-Ar$ возраста в зоне контактового метаморфизма. - В кн.: Геохронол. рубежи и геол. эволюция докембрия Балт. щита. Л., "Наука", 1972.
- Перминов А.В., Брандт С.Б. Естественное фракционирование изотопов калия на контакте гранита и габбро. - В кн.: Ежегодник Сиб. отд. Ин-та геохимии, 1970, с. 205.
- Самсонов С.П., Горохов И.М., Кутявин Э.П. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для прецизионного анализа рубидия и стронция. - Настоящий сборник, с. 228.
- Худсон Д. Статистика для физиков. М., Физматгиз, 1967.
- Kempfe W., Zähringer J. K/Ar Altersbestimmungen in Eisenmeteoriten. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1966, vol. 30, N 2, p. 1049.
- Schreiner G., Verbeek A. Variations in K^{39}/K^{41} ratio in a contact zone. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1971, vol. 35, N 7, p. 719.
- Senftle F. Theoretical isotopic effect in rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1955, vol. 7, p. 61.
- Taylor T., Urey H. Fractionation of the lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolites. - *J. Chem. Phys.*, 1938, vol. 6, p. 429.
- Verbeek A., Schreiner G. Variations in K^{39}/K^{41} ratio and movement of potassium in a granite-amphibolite contact region. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1967, vol. 31, N 11, p. 2125.

РАДИОБАРИТ КАК ПРИРОДНЫЙ ИНДИКАТОР
МИГРИРУЮЩЕГО РАДИЯ

При изучении поведения радия в природных процессах значительный интерес представляют минералы, кристаллические структуры которых образованы ионами элементов, изоморфных с ионами радия. Известна концентрация радия в англезите (Harrison, Taylor, 1966). Радиоактивные разновидности барита, называемые радиобаритом, встречаются в отложениях горячих источников, зонах окисления урановых месторождений, в некоторых инфильтрационных рудопроявлениях радиоактивных элементов (Stern, Stieff, 1959). Содержание радия в радиобарите, по данным В.Г. Хлопина (1928 г.) и Л.Л. Солдниковой (1928 г.), может достигать $1,16 \times 10^{-7}$ г/г, а также, как будет показано ниже, и более высоких значений. Характерно, что радий неравномерно распределен в кристаллах радиобарита. Так, И. Кнет еще в 1904 г. получил радиографии радиобарита из источников Карлсбада и отметил приуроченность радиоактивности к поверхности кристаллов (Knett, 1904). Г. Хаберланд, исследовавший впоследствии карлсбадский радиобарит, полагал, что радиоактивным элементом на поверхности минерала является радий, адсорбированный, по его мнению, на тонких пленках гидроокислов железа (Haberlandt, 1938). И. Окамото и Сунохара, обнаружившие радиоактивность хокутолита, $(Ba, Rb, Ra)SO_4$, также установили, что поверхность минерала гораздо более радиоактивна, чем его внутренняя часть (Okamoto, Sunohara, 1911). Позже К. Кимура показал, что повышенная радиоактивность приповерхностного слоя выделений хокутолита обусловлена радием D, полностью распавшимся в центральных частях минерала (Kimura, 1940). При кристаллизации хокутолита радий и радий D (Pb^{210}) изоморфно входили в структуру минерала. Очевидно, что наличие радия и некоторых других относительно недолго живущих элементов в барите свидетельствует о миграции этих элементов в зоне гипергенеза.

В рудах уранового месторождения, залегающего в кварцевых порфирах, нами встречен радиобарит, образовавшийся по гипогенному бариту в результате адсорбции на последнем значительного количества радия. Этот минерал, обнаруженный по мельчайшим радиоактивным включениям, зарегистрированным в микрофотографиях на ядерных фотопластинках, был подробно изучен радиографическим методом.

Руды месторождения палеозойского возраста представлены интенсивно окварцованными кварцевыми порфирами, содержащими настуран в виде мелких сферолитов (диаметром несколько микрон), которые образуют как мельчайшую вкрапленность, так и, сливаясь

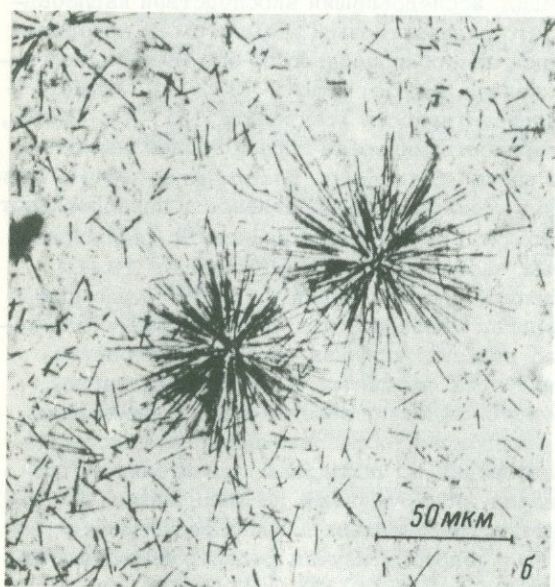
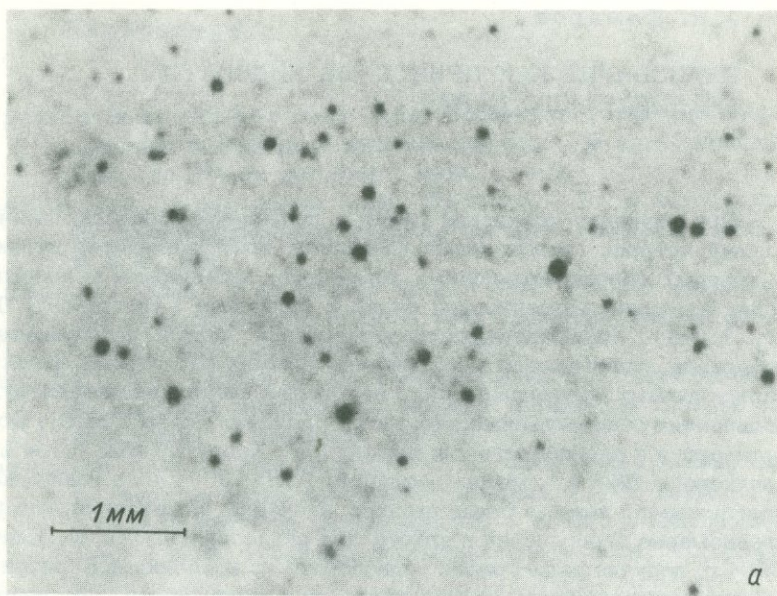


Рис. 1. Альфа-радио-
графия урановой руды
с радиобаритом (а) и
фрагмент радиографии
(б).

На фрагменте (б) видны звезды следов альфа-частиц от зерен радиобарита на фоне отдельных следов от настурана.

вместе, выделения неправильной формы размером в доли миллиметра. В изученных рудных участках кроме кварца и настурана в незначительном количестве встречается серицит и местами вкрапленность пирита. Радиобарит находится в рудах в виде очень мелких

(в среднем 3–5 мкм в диаметре) зерен, вкрапленных среди кварца, между сферолитами настурана. Насыщенность отдельных участков руды радиобаритом достигает 65 зерен на 10 мм² (рис. 1). Более крупные выделения радиобарита содержат много мельчайших газожидких включений и иногда имеют форму табличек. Минерал прозрачен и обладает желто-зеленым оттенком. Значительно более крупные выделения радиобарита в виде кристаллов размером в несколько десятых долей миллиметра обнаружены в полостях кварцевых прожилков, секущих руды. Здесь минерал нарастает на кристаллы кварца совместно с мелкозернистым пиритом. Пирит в процессе роста кристаллов радиобарита периодически обрастал их, образуя своеобразные „рубашки“. Многие из таких пиритовых „рубашек“ находятся внутри кристаллов.

Кристаллы радиобарита образованы комбинацией форм {001} и {210} с преимущественным развитием третьего пинакоида. Такие кристаллы имеют желтовато-коричневый цвет, макроскопически непрозрачны и лишены каких бы то ни было налетов или пленок. Показатели преломления минерала: $n_g = 1.648$, $n_p = 1.637$, двупреломление 0,011, угол оптических осей положительный и составляет около 30–40°. Наблюдается дисперсия оптических осей по схеме $v > r$ и плеохроизм от желтого до бесцветного. В шлифах отчетливо видны зоны роста кристаллов, отличающиеся друг от друга главным образом количеством включений, преимущественно в виде мельчайших пузырьков. Радиобарит обнаружен ниже зоны окисления и, как барит, образовался в заключительные стадии гидротермального процесса.

Единственным методом, позволяющим оценить радиоактивность мельчайших включений радиобарита и исследовать распределение радия в мелких кристаллах этого минерала, является метод альфа-микрорадиографии (Комаров, 1968). В микрорадиографическом анализе использовались ядерные фотопластинки типа А-2 с толщиной эмульсионного слоя 50 мкм. Объектами служили шлифы без покровных стекол и отдельные кристаллы минерала, накладывавшиеся на фотопластинки на срок от 5 мин. до 40 час. Время экспозиции подбиралось в зависимости от радиоактивности минерала так, чтобы количество следов альфа-частиц было оптимальным для подсчета. В ряде случаев использовалась застуженная эмульсия типа А-2, в жидком виде наносившаяся непосредственно на шлифы, которые после проявления просматривались вместе со слоем эмульсии. Фотопластинки и эмульсия проявлялись по режиму, рекомендованному фабрикой-изготовителем пластинок. Изучение микрорадиографий велось под микроскопом при увеличениях от 120 до 1350^x, а подсчет следов – при увеличении 1350^x.

При анализе микрорадиографий среди следов альфа-частиц, принадлежащих радиобариту, не было обнаружено следов длиной более 44 мкм (пробег альфа-частиц RaC' в используемой эмульсии), т.е.

следов радиоэлементов из семейства тория. Из семейства урана, не считая короткоживущих элементов, только радий и радий D легко могут входить в кристаллическую структуру радиобарита ввиду полной изоморфной смесимости ионов этих элементов. Радиоактивный элемент, как будет показано ниже, адсорбирован на поверхности радиобарита, при этом отсутствие обменной адсорбции радия

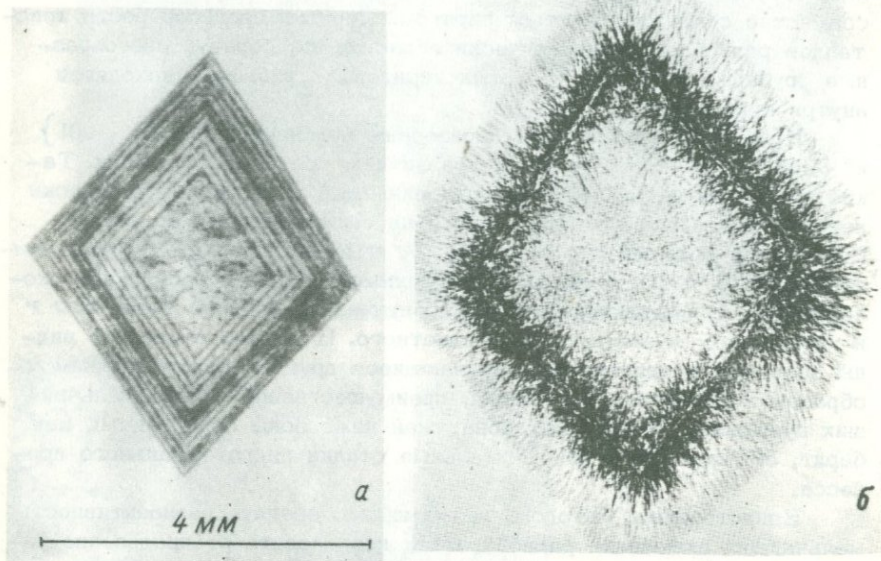


Рис. 2. Радиобарит.

а - кристалл, цементный шлиф, без николя; б - альфа-радиография кристалла. Отсутствие или большой разброс следов альфа-частиц на периферии кристалла вызваны дефектами препарата.

$D(\text{Pb}^{210})$ на зернах галенита, иногда встречающегося в рудах, может служить указанием, что в процессах адсорбции принимал участие лишь радий.

Для изучения распределения радия в кристаллах радиобарита были изготовлены цементные шлифы с определенными сечениями кристаллов. На микрорадиографиях, полученных с этих шлифов, отчетливо устанавливается, что радий находится в тонком поверхностном слое кристаллов (рис. 2). Толщина этого высокоактивного слоя очень мала, и в шлифах, полных эмульсией, при больших увеличениях микроскопа удалось лишь установить, что он имеет величину ме-

нее 3 мкм. Не исключено, что толщина слоя значительно меньше. Внутренняя часть кристаллов вплоть до самого поверхностного слоя практически не содержит радия, так как единичные следы альфа-частиц являются фоновыми. Однако радий приурочен только к граням кристаллов, но часто к поверхности минерала вообще, в том числе к поверхности, контактирующей с другими минералами или с включениями других минералов, вдающихся в кристалл. Такое распределение радия может быть обусловлено главным образом адсорбцией на поверхности кристаллов радиобарита, причем растворы, несущие радий, могли проникать по границе раздела минералов. Ввиду того что радиоактивность поверхностей, контактирующих с другими минералами, и свободных граней кристаллов радиобарита иногда почти одинакова, следует считать, что дорастания кристаллов в современных условиях с захватом радия не происходило или происходило в незначительной степени. Чаще всего содержание радия на поверхностях контакта значительно ниже, чем на гранях, видимо из-за плохого проникновения пленочных вод.

Внедрение радия в кристаллическую структуру барита, очевидно, происходило в результате кинетического обмена ионов между поверхностью кристаллов и раствором, т.е. в результате первичной обменной адсорбции.

Кроме микрорадиографий срезов кристаллов были получены микрорадиографии граней кристаллов, накладываемых на ядерные фотопластинки. Плотность следов альфа-частиц, как правило, однородна по каждой грани. Удельная альфа-активность граней кристаллов радиобарита варьирует для измеренных 14 кристаллов от 790 до 2850 и составляет в среднем 1310 альфа-частиц/(см².сек.). (табл. 1).

Таблица 1

Удельная альфа-активность граней кристаллов радиобарита

Номер кристалла	Индекс измеренной грани	Удельная альфа-активность, альфа-частиц/(см ² x сек.)
1	001	2850
2	001	2070
3	001	1560
4	210	1500
5	210	1370
6	210	1250
7	001	1140
8	001	1050
9	210	1020
10	210	1000
11	001	970
12	210	910
13	210	820
14	210	790
Среднее		1310

Так как радий находится в тонком слое на поверхности граней кристаллов, то представился редкий случай определить содержание радия по абсолютному количеству излученных альфа-частиц, не испытывающих поглощения в минерале. Эффективность регистрации альфа-частиц в ядерной эмульсии близка к 100%. Учитывая, что 1 г радия с продуктами распада излучает в секунду $1,86 \cdot 10^{11}$ альфа-частиц и что в ядерной эмульсии фиксируется половина всех испущенных частиц, содержание радия на поверхности кристаллов составит в среднем $1,4 \cdot 10^{-8}$ г/см² с вариациями для отдельных кристаллов от $0,8 \cdot 10^{-8}$ до $3,1 \cdot 10^{-8}$ г/см².

Исходя из этой величины, можно рассчитать весовое содержание радия в кристаллах определенного габитуса и размера и сравнить с данными радиохимического анализа. На радиохимический анализ взяты кристаллы, близкие по форме и размерам, у которых отношение веса минерала к поверхности его кристаллов равно 0,02 г/см². При таком соотношении весовое содержание радия в минерале, по данным радиографического анализа, составило $7,0 \cdot 10^{-7}$ г/г, что близко к содержанию, определенному радиохимическим анализом и равному $5,39 \cdot 10^{-7}$ г/г.

Представляют интерес также микрорадиографии участков плотных урановых руд, содержащих радиобарит. В этом случае на ядерных фотопластинках четко выделяются „звезды” и скопления радиально расположенных следов альфа-частиц на фоне отдельных беспорядочно разбросанных следов от выделений настурана (рис. 1). Подобные „звезды”, возникающие уже при малых экспозициях, приурочены к мелким и мельчайшим зернам радиобарита с весьма высокими концентрациями радия. Для оценки радиоактивности микровключений радиобарита подсчитывались следы альфа-частиц с учетом площади, занимаемой каждым зерном в шлифе. Удельная альфа-активность зерен радиобарита приводится в табл. 2. Полученные данные для измеренных 22 зерен варьируют в больших пределах – от 200 до 101000 альфа-частиц/(см²·сек.). Для сравнения укажем, что для настурана удельная альфа-активность составляет около 200 альфа-частиц/(см²·сек.).

Как и в предыдущем случае, можно рассчитать концентрацию радия на поверхности зерен. Очевидно, что содержание радия на поверхности зерен радиобарита, находящихся среди настурана, часто выше, чем в кристаллах радиобарита из полостей в кварцевых прожилках, и для зерен 3–8 равно в среднем $6,3 \cdot 10^{-8}$ г/см². Содержание же радия в расчете на вес минерала находится в сильной зависимости от размеров выделений и для упомянутых выше зерен равно в среднем 0,088% вес. ($16,4 \cdot 10^7$ альфа-частиц/(г·сек.)), что является очень высокой цифрой для природных образований, содержащих радий. До настоящего времени столь высоких природных концентраций радия не было известно.

Таблица 2

Удельная альфа-активность зерен радиобарита, измеренная в шлифах, политых эмульсией

Номер зерна	Приближенные размеры зерна в целых микронах	Удельная альфа-активность, альфа-частиц/(см ² ·сек.)
1	15 x 5	101100
2	10 x 7	47300
3	2 x 1	34700
4	1 x 1	31900
5	2 x 1	25900
6	3 x 2	18400
7	2 x 2	16200
8	3 x 2	14700
9	4 x 3	9300
10	1 x 1	8300
11	3 x 3	6800
12	20 x 13	6100
13	14 x 12	6000
14	22 x 10	5800
15	29 x 6	5600
16	2 x 1,5	3500
17	2 x 2	3100
18	5 x 5	1900
19	25 x 25	1400
20	55 x 25	900
21	33 x 25	700
22	22 x 13	200

В радиобарит, находящийся в плотных рудах, радий мигрировал, видимо, с плечными водами из находящегося рядом настурана, причем различные микроусловия, как-то трещиноватость, количество настурана, обусловили различную концентрацию радия в зернах радиобарита.

Радиобарит в полостях кварцевых жил находился, возможно, в условиях слабого водотока, что определило пониженную концентрацию радия.

Миграция радия из настурана ниже явной зоны окисления в плотных рудах кварц-настуранового состава свидетельствует о плохой сохранности этого элемента в настуране и потере его минералом в результате очень слабо выраженных гипергенных процессов

или даже в результате диффузии. В описанном случае радиобарит является чувствительным природным индикатором-адсорбентом на мигрирующий радий. Использование такого минерала-индикатора может оказаться полезным в геохимических исследованиях, в частности в решении вопроса о сохранности радиоэлементов в минералах, используемых для определения абсолютного возраста.

Литература

- Комаров А.Н. Радиографические методы в минералогических и геохимических исследованиях. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1968, № 1, с. 50.
- Haberlandt H. Über die sogenannten Radiobarite von Teplitz und Karlsbad. - Sitz. Acad. Wiss., Wien, Math.-naturw. Kl. Abt., 1938, Bd. IIa, N 147, S. 415.
- Harrison R.K., Taylor K. Radian anglesite from Wheal Speed, Cornwall. - Bull. Geol. Surv. Great Britain, 1966, N 25, p. 41.
- Knett J. Indirekter Nachweis von Radium in den Karlsbadener Thermen. - Sitz. Acad. Wiss., Wien, Math.-naturw. Kl., 1904, Bd. IIa, N 113, S. 753.
- Kimura K. Study on radioactivity of hokutolite in Taiwan by means of a counter with linear amplifier. - Mem. College Sci. Kyoto Univ., 1940, vol. 23, N 7.
- Okamoto Y., Sunohara. Radioactivity of hokutolite. - J. Geol. Soc., 1911, Tokyo, vol. 18, N 19.
- Stern T.W., Stieff L.R. Geochemistry and mineralogy of the Colorado Plateau uranium ores. - U. S. Geol. Surv. Prof. Paper., 1959, vol. 320, N 154.

КАЛИЙ И РУБИДИЙ В ДРЕВНЕЙШИХ ПОРОДАХ
КОМПЛЕКСА МОНЧЕТУНДРЫ,
КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению геохимических особенностей поведения калия и рубидия в основных породах. В качестве объекта исследования используется материал расслоенных интрузий основных и ультраосновных пород комплекса Мончетундры Кольского полуострова. Данные породы интересны тем, что имеют наиболее древний радиологический возраст — 3–4 млрд лет (Герлинг и др., 1968); кроме того, они представляют собой ряд дифференциатов, варьирующих по составу от ультрабазитов до габбро–лабрадоритов, образованных при кристаллизации единого объема исходного расплава.

Цель работы: 1) оценить распространенность калия и рубидия; 2) выяснить, существует ли различие содержаний этих элементов, а также соответствующих им K/Rb отношений в породах различного петрографического состава, занимающих различные места в наблюдаемом ряду дифференциации.

Комплекс Мончетундры. Представлен двумя массивами, разделенными разломом и ранее считавшимися разновозрастными: массивом габбро–норит–лабрадоритов Монче–Чуна–Волчьих Тундр и Мончегорским плутоном ультраосновных и основных пород.

Массив Монче–Чуна–Волчьих Тундр (Главного хребта) вытянут в меридиональном направлении и имеет размеры около 1000 км². Он представляет собой крупную расслоенную интрузию, в которой снизу вверх выделяются три зоны, названные по преобладающей разновидности пород: габбро–норитов, лабрадоритов и габбро–лабрадоритов (Шарков, 1971а). Внутреннее строение массива автономное, не зависящее от характера внешних ограничений. Среди пород массива выделяются: габбро–нориты, оливиновые габбро–нориты, плагиоклазовые лерцолиты, троктолиты, лабрадориты и габбро–норит–лабрадориты. Состав минералов закономерно меняется снизу вверх по разрезу: плагиоклаз — от № 70–80 до № 60–64, ортопироксен — от Fs_{20-23} до Fs_{33-42} , оливин — от Fa_{22-23} до Fa_{35} , клинопироксен — от $Ca_3/Mg_{51}Fe_{12}$ до $Ca_{23}Mg_{50}Fe_{27}$. В подчиненном количестве в породах отмечаются роговая обманка, биотит, титаномагнетит, редко — апатит и кварц. По вещественному составу пород и характеру разреза массив Главного хребта аналогичен „Анортозитовой зоне“ интрузии Стиллаутер (Северная Америка) и „Главной зоне“ интрузии Бушвелд (Южная Африка).

Мончегорский плутон, прилегающий к этому массиву с востока, образован переспаиванием гарцбургитов, бронзититов и норитов. Породы образованы оливином Fa_{10-20} , бронзитом Fs_{11-20} в ультраосновных породах до Fs_{23-27} в норитах, плагиоклазом № 78-84. В незначительных количествах присутствуют хромшпинелид, роговая обманка, биотит, сульфиды, иногда кварц. По характеру разреза, характеру ритмичной расслоенности, текстурам и структурам пород, а также химизму минералов Мончегорский плутон аналогичен нижней части разреза комплекса Стиллутер и близок к нижней дифференцированной („критической“) зоне комплекса Бушвельд (Шарков, 1971а).

На основании этих данных нами был сделан вывод о том, что Мончегорский плутон и массив Главного хребта представляют собой разные части разреза единой крупной интрузии (комплекса Мончетундры), совмещенные по разлому, что подтвердилось и данными бурения.

Предпринятое специальное изучение расслоенности в обеих частях массива показало, что она формировалась в аналогичных условиях, при отсутствии существенных движений расплава в процессе затвердевания интрузии (Шарков, 1971б, 1972), аналогично тому, что описывалось для интрузий Стиллутер (Jackson, 1961) и Бушвельд (McDonald, 1967). Так же как и в случае указанных интрузий, затвердевание шло снизу вверх, причем маломощная (≤ 3 м; Шарков, 1972) зона кристаллизации располагалась у дна магматической камеры, поднимаясь вместе с ним по мере консолидации массива. При этом затвердевшая часть массива была образована главным образом кристаллическими фазами ликвидуса главного объема расплава с небольшим количеством остаточного расплава в промежутках между уже выделившимися фазами. Большая же часть остаточного расплава оттеснялась из зоны кристаллизации и смешивалась с главным объемом расплава. Это приводило к постепенному изменению его состава и соответственно к появлению новых, более низкотемпературных минеральных ассоциаций на фронте затвердевания. Из этого следует, что разрез массива по вертикали представляет собой последовательность минеральных ассоциаций, возникших при фракционной кристаллизации исходного расплава (Шарков, 1971б). В изученном случае эта последовательность выглядит следующим образом (снизу вверх): дуниты → гарцбургиты → бронзититы → нориты → плагиоклазовые лерцолиты → оливиновые габбро-нориты → габбро-нориты → троктолиты → лабрадориты и габбро-норит-лабрадориты. Дуниты, лерцолиты, оливиновые габбро-нориты и троктолиты являются редкими разновидностями пород, а на долю габбро-норит-лабрадоритов и лабрадоритов падает почти 1/3 всего разреза.

Так же как и в случае комплексов Стиллутера и Бушвельда, состав исходного расплава комплекса Мончетундры отвечал топей-

товому базальту, и следовательно, изученные породы представляют собой результат фракционной кристаллизации (дифференциации) базальтового расплава.

В процессе фракционной кристаллизации этого расплава, так же как и в других аналогичных массивах, наибольшую перестройку минеральный состав пород испытывает на границе зоны габбро-норитов с верхними габбро-лабрадоритовыми зонами. Здесь единственным минералом кумулуса^х становится основной плагиоклаз. Пироксены и оливин приурочены к интерстициям между зернами плагиоклаза и кристаллизовались из остаточного расплава.

Отбор проб осуществлялся согласно разрезам, составленным в разных частях массива вкрест простирания первичной расслоенности. Это позволило наиболее полно охарактеризовать поведение изучаемых компонентов в интрузии. Кроме того, был использован керновый материал по скв. 767 Мончегорского плутона, любезно предоставленный Д. М. Орловым.

Методика эксперимента. Калий и рубидий определялись методом пламенной фотометрии. Методика эксперимента изложена ранее (Яковлева, Шейнина, 1971). Вкратце она сводится к следующему. Пламенный фотометр, сконструирован на базе немецкого фотометра фирмы Цейсс и дифракционного монохроматора СД-2 с плоской дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Источник возбуждения - ацетилено-воздушное пламя. Регистрирующая система - ФЭУ-51 → усилитель → гальванометр. Ширина входной и выходной щели - 0,1 мм.

При разложении пород использовались особо чистые реактивы с маркой О.С.Ч. Холостой опыт на калий составляет $2,5 \cdot 10^{-6}$, на рубидий - 10^{-8} г (определен методом изотопного разбавления).

Для устранения влияния переменных количеств щелочных элементов при определении калия применяли буферирование как эталонных, так и исследуемых растворов избытком соли натрия таким образом, чтобы конечная концентрация натрия в растворе составляла 1 мг/мл; при определении рубидия - избытком соли калия с конечной концентрацией последнего в растворе, равной 1 мг/мл. Фотометрирование производилось по методу трех стандартов. Чувствительность определения калия 0,1 γ /мл, она лимитируется величиной холостого опыта; чувствительность определения рубидия 0,005 γ /мл, она лимитируется количеством рубидия, содержащегося в растворе K_2SO_4 , используемого для буферирования.

В связи с очень малыми содержаниями калия и рубидия большинство проб были проанализированы дважды; разница во времени между параллельными определениями составляла от нескольких дней до года.

^х Кумулус - идиоморфные индивидуальные кристаллы, выделяющиеся из главного объема расплава (Уэйджер, Браун, 1970).

Таблица 1

Концентрация рубидия в международном стандартном образце BCR-1

Rb, γ/g	Литературный источник	Метод
46.1, 46.3	Настоящая работа (Schnetzler, Nava, 1971)	Пламенная фотометрия
46.3		Изотопное разбавление
48.0	(Leeman, Manton, 1971)	Атомная адсорбция
46.0	(Ridley, 1971)	Изотопное разбавление
45-150	(Flanagan, 1969)	-
48.6	(Peterman, 1968)	Изотопное разбавление

Точность (воспроизводимость) метода оценивалась по результатам повторных определений калия и рубидия. Коэффициент вариации однократного определения калия составляет 3% относительных; рубидия - в среднем 4.1%, уменьшаясь до 4.9% для содержаний рубидия, меньших 10^{-6} г/г.

Правильность метода контролировалась сопоставлением результатов определения рубидия в международном стандартном образце

BCR-1, полученных различными методами в разных лабораториях (табл. 1). Статистический анализ с применением критерия Стьюдента указывает на хорошее согласование полученных результатов с международными данными.

Результаты анализа. Полученные аналитические данные представлены в табл. 2-4. Рассмотрим их отдельно для каждого из исследуемых массивов.

Мончегорский плутон (табл. 2, 3). Содержание калия варьирует от 0.009 до 0.269%, рубидия - от 0.5 до 8.8 γ/g . Не наблюдается какой-либо закономерности распределения калия и рубидия в зависимости от глубины отбора образцов по скв. 767 (рис. 1).

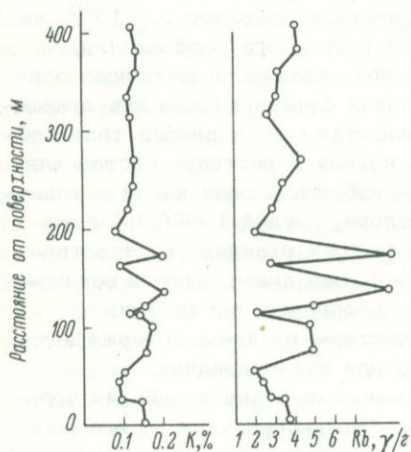


Рис. 1. Распределение калия и рубидия по вертикальному разрезу скв. 767 Мончегорского плутона.

Таблица 2

Содержание калия и рубидия в основных и ультраосновных породах Мончегорского плутона

Номер образца	К, %	Rb, γ/г		К/Rb
Нориты				
753/719	0,144	4.73		305
1226/462	0,178	5.00		356
1226/548	0,246	7.22		341
1226/837	0,188	5.94		317
Бронзититы				
273	0,083	2.39 2.58	2.48	335
791/140	0,019	0.53 0.53		358
107	0,037	0.97 1.03 1.06	0.99	375
Перидотиты				
904/124	0,009	0.48 0.43	0.46	196
885/490	0,019	0.76 0.76		254
791/1082	0,091	2.30 2.30		396
791/1102	0,118	2.84		416
791/1122	0,128	2.96 2.94	2.95	434
Зона закалки				
935/90	0,152	2.96 3.14	3.05	498

Таблица 2 (продолжение)

Номер образца	К, %	Rb, γ/г		К/Rb
	Зона закалки			
935/92	0.269	6.03 6.28	6.15	434
791/1142	0.241	6.15 5.99	6.07	392

Таблица 3

Содержание калия и рубидия в основных и ультраосновных породах скв. 787 Мончегорского plutона

Номер образца	Расстояние от поверхности, м	К, %	Rb, γ/г		К/Rb
	Габбро-нориты				
17	3	0.153	3.76		407
767/26	26	0.141	3.64 3.24	3.44	410
22	28	0.091	2.83		322
767/46	46	0.084	2.42		349
28	56	0.095 0.100	2.06 1.92	1.99	515
32	75	0.155	4.88		318
37	102	0.173	4.87 4.77	4.82	352
767/113	113	0.137	2.41 2.40	2.41	570
767/114	114	0.116	2.18 2.02	2.10	553

Таблица 3 (продолжение)

Номер образца	Расстояние от поверхности, м	К, %	Rb, γ/г	K/Rb	
Габбро-нориты					
42	122	0.153	5.0	305	
46	137	0.201	8.70	231	
Пироксениты					
767/163	163	0.092 0.093	2.59 2.95	2.77	334
53	173	0.196	8.79		224
57	197	0.074 0.082	2.06 1.88	1.97	396
62	220	0.110	2.92		376
67	245	0.123	3.43		330
72	270	0.127	4.38		291
78	315	0.110 0.119	2.79 2.64	2.72	423
82	335	0.111	3.08		361
87	359	0.132	3.17		416
92	382	0.132	4.19		314
97	407	0.115	4.10		280
Вмещающие породы					
103	447	0.375	11.08		338
107	467	0.56	19.24		292

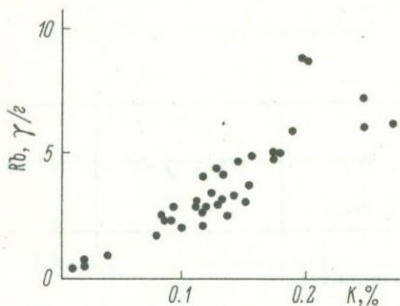


Рис. 2. Корреляция калия и рубидия в породах Мончегорского плутона.

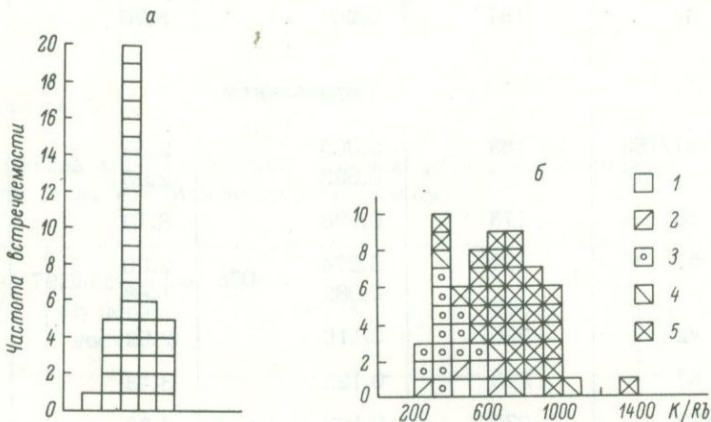


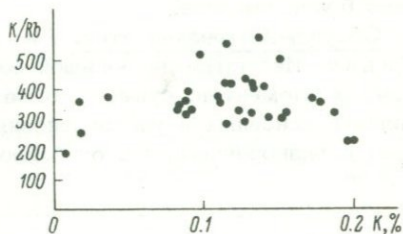
Рис. 3. Гистограмма встречаемости K/Rb отношений.

а - основные и ультраосновные породы Мончегорского плутона; б - породы Главного хребта Мончетундры; 1 - плагиоклазовые перидотиты; 2 - оливковые габбро-нориты; 3 - габбро-нориты; 4 - троктолиты; 5 - габбро-норит-лабрадориты, лабрадориты, крупнозернистые габбро-лабрадориты.

Наиболее отклоняющиеся значения концентрации калия и рубидия в обр. 46, 53 (рис. 1) являются результатом наличия в этих образцах отдельных зерен биотита, что ведет к повышению содержания щелочных элементов и снижению K/Rb отношений (табл. 3). Отмечается тесная геохимическая связь калия и рубидия (рис. 2). Коэффициент корреляции равен 0,883.

K/Rb отношение меняется от 196 до 570. Представленные в виде частотной гистограммы K/Rb отношения обнаруживают четко выраженный максимум в области значений от 300 до 400 (рис. 3, а). Отсутствует зависимость K/Rb отношений от концентрации калия (рис. 4).

Рис. 4. Зависимость K/Rb отношений от содержания калия в породах Мончегорского плутона.



Массив Главного хребта Мончетундры (табл. 4). Содержание калия колеблется от 0.029 до 0.315%; рубидия – от 0.4 до 8.3 γ/g .

Геохимическая связь калия и рубидия выражена менее четко (рис. 5), чем для пород Мончегорского плутона. Результатом является больший разброс K/Rb отношений, имеющих пределы от 270 до 1347. Как видно из рис. 3, 6, частотная гистограмма имеет бимодальный характер распределения значений K/Rb отношений: 1 – группу с максимумом значений 300–400, что характерно и для пород Мончегорского плутона, и 2 – группу более высоких K/Rb отношений, от 500 до 1000 с максимумом значений 600–800. K/Rb отношения, равные 300–400, приурочены главным образом к габбро-но-

ритам нижней части разреза, а K/Rb отношения, равные 500–1000, – к лабрадоритам. Какая-либо зависимость K/Rb отношений от калия, так же как и в Мончегорском плутоне, отсутствует (рис. 6).

Суммируя вышесказанное, можно отметить следующее: 1) содержание калия и рубидия практически одинаково для обоих исследованных массивов; 2) K/Rb отношения в них различны: для нижней, габбро-норитовой, части разреза массива Главного хребта характерны те же значения, что и для Монче-

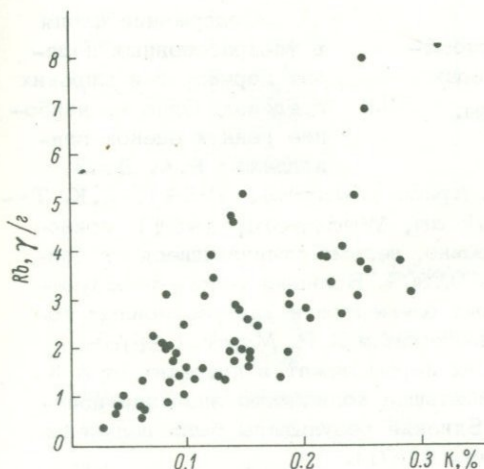


Рис. 5. Корреляция калия и рубидия в породах Главного хребта Мончетундры.

горского плутона, а для верхней, габбро-лабрадоритовой, — значительно более высокие.

Обсуждение результатов. Распространенность калия и рубидия. Несмотря на большой объем исследований по геохимии щелочных элементов, существующие данные по содержанию калия и рубидия в основных и ультраосновных породах весьма скудны, а иногда и разноречивы, что особенно относится к рубидию.

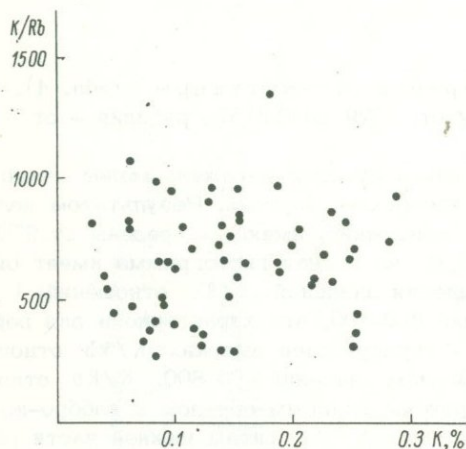


Рис. 6. Зависимость K/Rb отношений от содержания калия в породах

Главного хребта Мончетундры.

Для содержания калия в основных породах (габбро) В.М. Гольдшмидт и др. (Goldschmidt, Berman, Hauptmann, Peters, 1933) и Р.А. Дэли (Daly, 1933) указывают 0.74%, что несколько выше среднего, равного 0.1–0.5%, на частотной гистограмме, приведенной К.С. Хайером и Д.А.С. Адамсом (Heier, Adams, 1963). А.П. Виноградов (1962) дает 0.83%, но его данные относятся к базальтам.

Содержание калия в ультраосновных породах варьирует в широких пределах. Одна из наиболее ранних оценок принадлежит Р.А. Дэли

(Daly, 1933) — 0.033%. Л.Г. Аренс (Ahrens, 1954), К.К. Турекьян и К.Г. Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) приводят 0.001 и 0.004% соответственно, весьма отличающиеся от данных А.П. Виноградова (1962) — 0.030%. Большая работа по изучению распространенности щелочных элементов в ультраосновных породах была проделана А.М. Стюбером и В.Р. Мурти (Stueber, Murthy, 1966a, 1966b, 1969). Их цифры лежат в пределах от $n \times 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-1}$ %, причем наибольшее количество значений попадает в область 10^{-3} – $5 \cdot 10^{-2}$ %. Близкие результаты были получены О.Д. Ставровым и А.В. Ухановым (1971).

Распространенность рубидия в основных породах большинством исследователей оценивается в первые тысячные доли процента. К.К. Турекьян и К.Г. Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) указывают на 0.003%, что хорошо согласуется с данными

Таблица 4

Содержание калия и рубидия в основных породах
Главного хребта

Номер образца	K, %		Rb, μ /г		K/Rb
Плаггиоклазовые перидотиты					
1722	0.029		0.34 0.37	0.36	816
1704	0.090		2.05 1.84	1.88	479
1723	0.041		0.76 0.75		543
1724	0.039		0.59 0.70	0.65	600
Оливиновые габбро-нориты					
80	0.10		1.65 1.54	1.60	625
1718	0.139		4.76		290
1702a	0.093 0.097	0.095	1.45 1.42	1.43	657
1717	0.084		1.93 2.16	2.05	408
Габбро-нориты					
508	0.064 0.062	0.063	1.26 1.39	1.33	474
610в	0.086 0.092	0.089	1.71 1.77	1.74	512
1716	0.124		3.43		362
1503/67	0.079 0.077	0.078	2.08		375

Таблица 4 (продолжение)

Номер образца	К, %		Rb, г/г		K/Rb
Габбро-нориты					
1596	0.047		1.03 1.08	1.06	443
78	0.116		3.03		383
1725	0.081 0.083	0.082	2.0 2.03	2.02	406
303	0.15		5.13		293
194a	0.253		6.91		366
2082	0.083		3.07		270
2092	0.122		3.92		312
2090	0.072		2.19		329
377	0.139		4.69 4.51	4.60	302
Троктолиты					
353	0.098		2.56 2.40	2.48	395
1700	0.062		0.84 0.85 0.65	0.78	788
1701	0.085		1.33 1.25 1.32	1.30	654
1667	0.062		0.55 0.60	0.58	1070
Габбро-норит-лабрадориты					
58	0.187		2.88 2.89		650
1666a	0.083		0.88 0.80	0.84	984

Таблица 4 (продолжение)

Номер образца	К, %		Rb, γ/г		К/Rb
Габбро-норит-лабрадориты					
1670	0.063		0.79 0.74 0.75	0.76	822
1671	0.128		1.50 1.35	1.42	900
1673	0.147		1.95 1.93	1.94	758
1756	0.098		1.06 0.99	1.03	951
381	0.160		2.47		647
Лабрадориты					
510	0.290		3.06 3.14	3.10	935
183	0.256 0.252	0.254	5.13		495
144	0.246		3.06 2.99	3.02	815
1698	0.148 0.142	0.145	2.85		509
1698а	0.233		2.70		864
1688	0.182		1.34 1.35		1347
1689	0.189		3.12 3.08	3.10	610
1695	0.254		3.67 3.52	3.60	706
1690	0.226		3.38 3.29	3.34	677

Таблица 4 (продолжение)

Номер образца	К, %		Rb, γ/г		K/Rb
Лабрадориты					
1693	0.251 0.249	0.250	7.98		313
1692	0.155		1.99 1.74 1.87	1.87	828
1685	0.216		4.06 3.68	3.87	558
1687	0.315		8.13 8.48	8.31	380
1696	0.202		2.87 2.75	2.81	720
1694	0.282		3.94 3.68	3.81	740
1691	0.205		2.60		790
Крупнозернистые габбро-лабрадориты					
551a	0.14		1.73 1.73		809
106	0.114		1.57 1.64	1.61	708
103	0.233		4.05		575
104	0.137		1.81 1.96	1.89	725
179	0.154		1.66 1.68 1.45	1.60	963
1551	0.141		2.12 2.14	2.13	662
1579	0.132		1.40 1.34	1.37	964

Таблица 4 (продолжение)

Номер образца	К, %	Rb, γ /г		K/Rb
Крупнозернистые габбро-лабрадориты				
1679	0.155	1.86 1.79	1.83	849
1682	0.187	1.95 1.93	1.94	964
1683	0.153	2.58		593
1680	0.248	3.75 3.73	3.74	663
1678	0.107	1.32 1.35	1.34	799
1681	0.218	3.74		583

А.П. Виноградова (1962) и очень близко к результатам А.А. Беуса и М.Т. Ойзерман (1965) – 0.0028%. Ряд авторов (Ahrens e. a., 1952; Fairbairn e. a., 1953; Шуколюков и др., 1965; Erlank, 1968; Erlank, Hofmeyr, 1966; Erlank e. a., 1968; Яковлева, Шейнина, 1971) получили более низкие значения – в пределах десятитысячных долей процента. Самые высокие содержания рубидия зафиксированы сотрудниками ИМГРЭ (Коган и др., 1971). Согласно их данным, содержание рубидия колеблется от 0.004 до 0.007%, составляя в среднем 0.006%.

Еще большее расхождение наблюдается при оценке распространенности рубидия в ультраосновных породах. К.К. Турекьян и К.Г. Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) приводят 0.00002%; А.П. Виноградов (1962) – 0.0002%; А.А. Беус и М.Т. Ойзерман (1965) – 0.0009; А.М. Стьюбер и В.Р. Мурти – 0.00001 до 0.0003%; О.Д. Ставров и А.В. Уханов (1971) – 0.00003 до 0.0005%. На фоне этих данных оценки распространенности рубидия, полученные сотрудниками ИМГРЭ, представляются сильно завышенными. Согласно их результатам, «содержание рубидия в различных ультраосновных породах СССР колеблется в довольно узких пределах от 0.0020 до 0.0057%, в среднем по 10 опробованным массивам составляя 0.0038%» (Коган и др., 1971, с. 28).

Такой разницей в оценках средних содержаний щелочных элементов можно объяснить недостаточной надежностью сравниваемых

аналитических данных. Кроме того, к причинам наблюдаемых расхождений можно отнести следующие: а) недостаточная четкость определения исследуемого петрографического типа (т.е. к основным породам могут быть отнесены базальты, габбро, анортозиты и т.д.); б) недостаточная чистота выделения анализируемых образцов; в) природная геохимическая дисперсия содержаний щелочных элементов.

Поэтому в настоящее время не представляется возможным рекомендовать какие-либо определенные концентрации калия и рубидия в качестве средних значений распространенностей этих элементов в основных и ультраосновных породах.

Вариации K/Rb отношений. Еще в 1952 г. Л.Г. Аренс с сотрудниками (Ahrens, Pinson, Kearns, 1952) обратили внимание на существование тесной геохимической связи между калием и рубидием. На основании большого аналитического материала авторы пришли к выводу, что 1) K/Rb отношение во всех типах изверженных пород (граниты, диабазы, базальты, габбро и ультраосновные породы) практически постоянно и равно 230 и 2) K/Rb отношение остается неизменным во время главных стадий дифференциации, уменьшаясь только в пегматитах. Вера в постоянство K/Rb отношений была настолько велика, что они иногда использовались для оценки качества аналитической работы (Ahrens, Taylor, 1960).

Последующие работы несколько подорвали категоричность таких выводов. П.У. Гаст (Gast, 1960) и П. Лессинг с сотрудниками (Lessing e. a., 1963), изучая толеитовые базальты с Гавайских островов, зафиксировали весьма высокие K/Rb отношения (≈ 500). Наступивший затем период интенсивного исследования океанических базальтов еще выше поднял K/Rb отношения. М. Тацумото с сотрудниками (Tatsumoto e. a., 1965) получил в среднем $K/Rb = 1400$; П.У. Гаст (Gast, 1965), определяя содержания K и Rb в 8 океанических толеитах, нашел, что K/Rb отношение систематически изменяется от 1830 до 475 с изменением концентрации калия в этих породах. Автор пришел к выводу, что K/Rb отношение уменьшается по мере дифференциации серии базальты-граниты. Полагая, что океанические базальты имеют первозданную природу (на что, по его мнению, указывают очень низкие содержания калия и рубидия, а также стронция, урана, тория и низкие Rb/Sr отношения), он считал, что их высокие K/Rb отношения характеризуют K/Rb отношение в верхней мантии.

Однако роль K/Rb отношения оказалась намного сложнее, чем первоначально предполагал П.У. Гаст. В тасманских и антарктических долеритах (Heier e. a., 1965; Gunn, 1965) низкое K/Rb отношение, в среднем равное 210, остается почти постоянным для ряда долериты-гранофиры. Такие низкие K/Rb отношения, так же как Th/K , U/K и Sr^{87}/Sr^{86} отношения, сходны со значениями, характерными для „гранитных“ или „коровых“ пород, и

значительно отличаются от значений, обычно наблюдаемых в базальтах. Кажется невероятным, чтобы магмы этих доперитов образовались в коре. Если же родительские магмы образовались в верхней мантии, тогда либо произошла селективная контаминация нормальной толеитовой магмы ураном, торием, рубидием и радиогенным стронцием, либо мантия химически негомогенна и обогащена этими элементами под Тасманией и Антарктидой.

В работе С.Р. Харта и Л.Г. Олдрича (Hart, Aldrich, 1967) была высказана мысль, что высокие K/Rb отношения в некоторых изверженных породах не обязательно указывают на их мантийное происхождение, а могут являться результатом наличия в этих породах амфибола, который в значительной степени дискриминирует рубидий. Авторы показали, что амфиболы из большинства регионов имеют высокие K/Rb отношения. Ранее (Hart, 1964) было показано, что амфиболовые перидотиты имеют высокие отношения — от 400 до 1400. При частичном плавлении такого материала мантии, как амфиболовый перидотит, должна образовываться жидкость, содержащая большую часть щелочных элементов и имеющая K/Rb отношение более высокое, чем в исходном материале, т.е. получается, что K/Rb отношение в магме не обязательно то же самое, что и в исходных для нее породах.

Другой яркий пример влияния минералогии на K/Rb отношение продемонстрировали В.Р. Мурти и У.Л. Гриффин (Murthy, Griffin, 1970). Они показали, что подобно амфиболу кальциевые плагиоклазы обнаруживают сильное фракционирование калия и имеют высокие K/Rb отношения. Но, как и в случае с амфиболом, эти высокие отношения не обязательно указывают на происхождение из источника с таким же отношением, а могут лишь отражать распределение калия и рубидия между жидкой фазой и плагиоклазом. Таким образом, из этого краткого обзора истории развития взглядов на природу изменения K/Rb отношений можно сделать вывод, что петрографические вариации K/Rb отношений могут быть результатом следующих причин:

- 1) негомогенности мантии,
- 2) ассимиляции чужеродного материала,
- 3) магматической дифференциации,
- 4) влияния минералогического контроля.

Попытаемся интерпретировать наши экспериментальные данные, т.е. изменение K/Rb отношений от 270 до 1347 с двумя максимумами значений в области 300–400 и 600–800, в свете этих представлений. Нас интересует не сходство или различие двух исследуемых объектов в отношении K/Rb , а появление высоких K/Rb отношений, от 500 до 1000, и выяснение причин их вариаций в пределах одного массива.

По общепринятому мнению (Шарков, 1971а; Козлов и др., 1967) габбровый массив Главного хребта Мончегундры образовался в ре-

зультате дифференциации на месте (*in situ*) единой порции магмы. Поэтому негомогенность мантии и контаминация чужеродным материалом не могут быть причинами наблюдаемых различий K/Rb отношений.

На характер изменения K/Rb отношений в процессе магматической дифференциации, как это следует из вышеизложенного, не существует единой точки зрения. Обычно в качестве индекса дифференциации используется содержание калия (Shaw, 1968).

Из рис. 6, построенного по данным настоящей работы, следует,

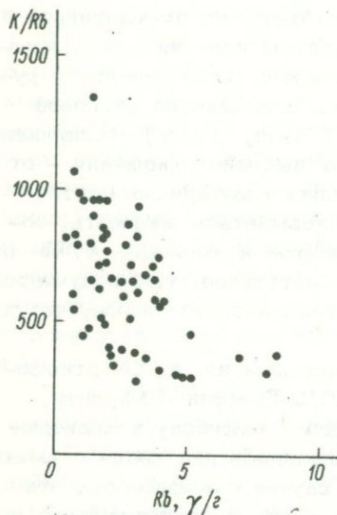


Рис. 7. Зависимость K/Rb отношения от содержания Rb в породах Главного хребта Мончегундры.

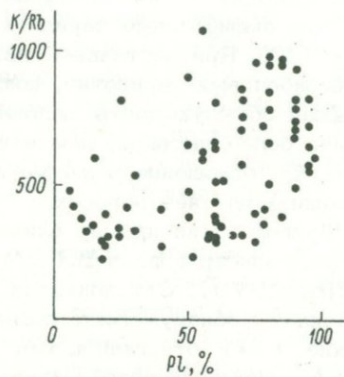


Рис. 8. Зависимость отношений от количества плагиоклаза в основных и ультраосновных породах комплекса Мончегундры.

что никакой зависимости K/Rb отношения от концентрации калия не наблюдается. При откладывании по оси абсцисс содержания рубидия (рис. 7) отмечается тенденция уменьшения K/Rb отношения с увеличением концентрации рубидия. Если принять, что рубидий накапливается в наиболее поздних дифференциатах и является более чутким геохимическим индикатором, чем калий (Яковлева, Шейнина, 1971), можно предположить, что K/Rb отношение уменьшается в процессе магматической дифференциации. Однако если проследить за изменением K/Rb отношений по вертикальному разрезу габбро-хребта снизу вверх, от габбро-норитов к лабрадоритам, т.е. в направлении хода

кристаллизационной дифференциации, наблюдается обратная картина: лабрадориты, являясь наиболее поздними дифференциатами, имеют максимальное количество K/Rb значений в области 600–800, габбро-нориты – в области 300–400. Для Бушвельдского изверженного комплекса также было показано, что анортозиты имеют более высокие K/Rb отношения, чем габбро и нориты (Erlank *е. а.*, 1968), хотя геологическая последовательность слоев там иная, а именно: перидотиты, пироксениты и анортозиты → нориты и габбро → диориты, гранофиры и граниты (Erlank *е. а.*, 1968; Davies *е. а.*, 1970). Таким образом, несмотря на то что лабрадориты (анортозиты) занимают различное положение в дифференциальной последовательности, они имеют самые высокие K/Rb отношения.

Такие высокие K/Rb отношения пород (> 500) хорошо согласуются с высокими K/Rb отношениями плагиоклазов, известными из литературных данных (Murthy, Griffin, 1970; Reynolds *е. а.*, 1969; Philpotts, Schnetzler, 1970). Создается впечатление, что в такого типа породах изменение K/Rb отношений в значительной степени контролируется их минералогией, в частности модальной пропорцией плагиоклаза. Однако из рис. 8, построенного по данным настоящей работы, видно, что четкой зависимости K/Rb отношений пород от присутствующего в них количества плагиоклаза не наблюдается; можно лишь говорить о наличии такой тенденции. Так, при изменении количества плагиоклаза от 50–70% в норитах и габбро-норитах до 10–20% в пойкилитовых плагиоклазоливиновых пироксенитах Мончегорского плутона K/Rb отношения практически не меняются (табл. 1, рис. 8). И лишь при увеличении содержания плагиоклаза от 70 до 100% появляется стабильная группа высоких K/Rb отношений (рис. 8).

В связи с этим представлялось интересным проследить за распределением K и Rb во всех других минеральных составляющих, а также выяснить, меняется ли K/Rb отношение плагиоклазов в зависимости от количества плагиоклаза. К сожалению, на данном этапе работы мы столкнулись с трудностью выделения чистых минеральных фракций. В настоящее время у нас нет систематического материала, с помощью которого можно было бы разрешить затронутые вопросы. Имеющиеся данные по распределению калия и рубидия в 10 плагиоклазах, представленные в табл. 5 вместе с соответствующими им валовыми пробами, следует считать сугубо предварительными и не претендующими на окончательность выводов. Как это видно из табл. 5, средние K/Rb отношения в породах в целом и в извлеченных из них плагиоклазах, по-видимому, различны. Статистический анализ с использованием критерия Стьюдента показал незначимость этих различий, что, однако, вовсе не исключает фракционирования рубидия плагиоклазами, а указывает лишь на то, что имеющийся материал явно недостаточен для установления значимости различий K/Rb отношений плагиоклазов и вмещающих пород.

Таблица 5

K/Rb отношения в плагиоклазах и соответствующих валовых пробах

Номер образца	Характеристика образца	K/Rb
303	Вал	365
	Плагиоклаз	495
194а	Вал	625
	Плагиоклаз	790
144	Вал	805
	Плагиоклаз	1320
767/113	Вал	569
	Плагиоклаз	616
767/163	Вал	334
	Плагиоклаз	566
103	Вал	575
	Плагиоклаз	640
58	Вал	648
	Плагиоклаз	740
353	Вал	395
	Плагиоклаз	710
377	Вал	302
	Плагиоклаз	508

Значительный интерес в этом отношении представляет работа Д.А. Филпотса и К.К. Шнетцлера (Philpotts, Schnetzler, 1970), которые изучали распределение K, Rb, Sr и Ba между фенокристаллами плагиоклаза и сосуществующим расплавом. По данным этих исследователей, коэффициент распределения $D^{K/Rb} = (K/Rb)_{PL} / (K/Rb)_{\text{матрица}}$ больше 1, т.е. имеет место явная дискриминация рубидия плагиоклазом.

В этом случае наблюдаемые вариации K/Rb отношений в массивах Мончетундры и Бушевельда можно объяснить следующим образом. В тех случаях, когда из расплава плагиоклаз выделяется совместно с другими минералами (в норитах, габбро-норитах) или кристаллизуется из остаточного расплава в промежутках между зернами (в пироксенитах), его количество не превышает количества других минералов и эффект фракционирования практически не сказывается, K/Rb отношение валовых проб остается на том же уровне, что и в исходном расплаве. Однако картина резко

меняется, когда плагиоклаз становится единственным минералом, кристаллизующимся из расплава, что имеет место при формировании габбро-лабрадоритов и лабрадоритов (анортозитов). В этом случае порода будет состоять преимущественно из плагиоклаза, в значительной степени обедненного рубидием по сравнению с сосуществующим расплавом. Эффект будет усиливаться тем, что большая часть остаточного расплава, обогащенного рубидием, в процессе затвердевания оттесняется из зоны кристаллизации, смешиваясь с главным объемом расплава, поэтому нет оснований ожидать существенного повышения количества рубидия в интерстициальном материале. Из этого следует, что лабрадориты (анортозиты) с высоким K/Rb от-

ношением могут быть образованы из расплавов, имеющих значительно более низкую величину этого отношения.

Таким образом, высокие K/Rb отношения в анортозитах не обязательно указывают на их мантийное происхождение (Reynolds *е. а.*, 1969) и слабую степень дифференциации, а скорее свидетельствуют о дискриминации рубидия плагиоклазом, что бывает в случаях, когда плагиоклаз является единственным минералом ликвидуса.

Авторы выражают глубокую благодарность Д.М. Орлову за материалы по скв. 767 Мончегорского плутона.

Литература

- Беус А.А., Ойзерман М.Т. О распределении рубидия в магматических породах и корреляционной связи между рубидием и калием. – *Геохимия*, 1965, № 11, с. 1318–1325.
- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. – *Геохимия*, 1962, № 7.
- Герлинг Э.К., Маслеников В.А., Морозова И.М. Древнейшие горные породы Балтийского щита. – В кн.: *Геология докембрия. Докл. сов. геологов на XXIII сессии Междунар. геол. конгресса*. Л., „Наука”, 1968.
- Козлов Е.К., Юдин Б.А., Докучаева В.С. Основной и ультраосновной комплексы Монче-Волчьих-Лосевых тундр. Л., „Наука”, 1967.
- Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А. Рубидий и цезий. М., „Наука”, 1971.
- Ставров О.Д., Уханов А.В. Щелочные элементы и фтор в породах и минералах мантии. – *Геохимия*, 1971, № 3, с. 282–293.
- Уэйджер Л.Р., Браун Д. Расслоенные изверженные породы. М., „Мир”, 1970.
- Шарков Е.В. О формационной характеристике интрузий габбро-норит-лабрадоритов Главного хребта Мончи и Мончегорского плутона (Кольский полуостров). – В кн.: *Проблемы магматизма Балт. щита*. Л., „Наука”, 1971а.
- Шарков Е.В. Ритмичная слоистость в расслоенных интрузиях и механизм ее формирования. – *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 1971б, № 12.
- Шарков Е.В. Некоторые гранулометрические характеристики пород расслоенных интрузий. *Зап. ВМО*, 1972, № 6.

- Шуколюков Ю.А., Яковлева С.З., Варшавская Э.С. Некоторые особенности распространенности рубидия. - В кн.: Абс. возраст докембр. пород СССР. М.-Л., "Наука", 1965, с. 202-206.
- Яковлева С.З., Шейнина Г.А. Калий и рубидий в среднеэтулийских основных эффузивах Центральной Карелии. - Геохимия, 1971, № 7, с. 837-845.
- Ahrens L.H. The abundance of potassium. - In: Nuclear geology. (Ed. Faul H.). John Wiley, New York, 1954.
- Ahrens L.H., Pinson W.H., Kearns M.M. Association of Rb and K in common igneous rocks and meteorites. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1952, vol. 2, p. 229-242.
- Ahrens L.H., Taylor S.K. Spectrochemical analysis, 2nd ed. Addison-Wesley Press, Reading, Mass., 1960.
- Daly R.A. Igneous rocks and the depths of the Earth. New York, McGraw-Hill, 1938, 598 p.
- Davies R.D., Allsopp H.L., Erlank A.J., Mantion W.I. Sr-isotopic studies on various layered intrusions in southern Africa. - Geol. Soc. South Africa, Spec. Publ., 1970, vol. 1, p. 576-593.
- Erlank A.J. The terrestrial abundance relationship between potassium and rubidium. - In: Origin and distribution of the elements. (Ed. Ahrens L.H.), 1968, p. 871-888.
- Erlank A.J., Danchin R.V., Fullard C.C. High K/Rb ratios in rocks from the Bushveld igneous complex, South Africa. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1968, vol. 4, N 1, p. 22-29.
- Erlank A.J., Hofmeyr P.K. K/Rb and K/Cs ratios in Karoo dolerites from South Africa. - J. Geophys. Res., 1966, vol. 71, N 22, p. 5439-5447.
- Erlank A.J., Hofmeyr P.K. K/Rb ratios in Mesozoic tholeiites from Antarctica, Brazil and India. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1968, vol. 4, N 1, p. 33.
- Fairbairn H.W., Ahrens L.H., Gorfunkle L.G. Minor element content of Ontario diabase. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1953, N 3, p. 34-46.
- Flanagan F.J. U.S. Geological Survey Standards-II First compilation of data for the new USGS rocks. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1969, vol. 33, p. 81.

- Gast P.W. Limitations on the composition of the upper mantle. - *J. Geophys. Res.*, 1960, vol. 65, N 4, p. 1287-1297.
- Gast P.W. Terrestrial ratio of potassium to rubidium and the composition of Earth's mantle. - *Sci.*, 1965, vol. 147, N 3660, p. 858.
- Goldschmidt V.M., Berman H., Hauptmann H., Peters Cl. Zur Geschichte der Alkalimetalle. - *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-physik. Kl.*, 1933, Bd. III. 34; IV. 35, S. 235-244.
- Gunn B.M. K/Rb and K/Ba ratios in tholeiites and alkali basalts. - *J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, N 24, p. 6241-6249.
- Hart S.R. Potassium, rubidium and strontium in the ultramafic rocks of St. Paul's Islands. - *Geol. Soc. Amer.*, 77th Ann. Meeting Programm, 1964, p. 87 (abstract).
- Hart S.R., Aldrich L.T. Fractionation of K/Rb by amphiboles; implications regarding mantle composition. - *Sci.*, 1967, vol. 155, 3760, p. 325-327.
- Heier K.S., Adams J.A.S. The geochemistry of the alkali metals. - *Phys. Chem. Earth.*, 1963, N 5, p. 253-382.
- Heier K.S., Compston W., McDougall J. Thorium and uranium concentrations and the isotopic composition of strontium in the differentiated Tasmanian dolerites. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1965, vol. 29, N 6, p. 643-659.
- Jackson E.D. Primary textures and mineral associations in the ultramafic zone of the Stillwater complex, Montana. - *Geol. Prof. Paper*, 1961, N 358.
- Leeman W.P., Manton W.I. Strontium-isotopic composition of basaltic lavas from the snake river plain, Southern Idaho. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 11, N 5, p. 420-434.
- Lessing P., Decker K.W., Reynolds R.C. Rubidium and potassium in Hawaiian lavas. - *J. Geophys. Res.*, 1963, N 68, p. 5851-5855.
- McDonald J.A. Evolution of part of the Lower Critical zone, Farm Ruighoek, Western Bushveld. - *J. Petrology*, 1967, vol. 8, N 2.
- Murthy V.R., Griffin W.L. K/Rb fractionation by plagioclase feldspars. - *Chem. Geol.*, 1970, vol. 6, N 4, p. 265-273.

- Peterman Z.E. In F.J. Flanagan, 1969. 1968.
- Philpotts J.A., Schnetzler C.C. Phenocrystmatrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba with applications to anorthosite and basalt genesis. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, vol. 34, N 3, p. 307-322.
- Reynolds R.C., Whitney P.R., Isachsen Y.W. K/Rb ratios in anorthositic and associated charnockitic rocks of the Adirondacks and their petrogenetic implications. - In: *Origin of anorthosite and related rocks*, N.Y. Univ., 1969, p. 267-280.
- Ridley W.I. Some chemical features of basalts from the British tertiary province. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 11, N 5, p. 435-439.
- Schnetzler C.C., Nava D.F. Chemical composition of Apollo 14 soils 14163 and 14259. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 11, N 5, p. 345-350.
- Shaw D.M. A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, vol. 32, N 6, p. 573-601.
- Stueber A.M. Abundances of K, Rb, Sr and Sr isotopes in ultramafic rocks and minerals from Western North Carolina. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1969, vol. 33, N 5, p. 543-553.
- Stueber A.M., Murthy V.R. Potassium: rubidium ratio in ultramafic rocks: differentiation history of the upper mantle. - *Sci.*, 1966a, vol. 153, N 3737, p. 740-741.
- Stueber A.M., Murthy V.R. Strontium isotope and alkali element abundances in ultramafic rocks. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1966b, vol. 30, p. 1243-1259.
- Tatsumoto M., Hedge C.E., Engel A.E.J. K, Rb, Sr, Th, U and the ratio of Sr^{87}/Sr^{86} in oceanic tholeiitic basalt. - *Sci.*, 1965, vol. 150, N 3698, p. 886.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1961, vol. 72, N 2, p. 175-192.

ВАРИАЦИИ К/Rb ОТНОШЕНИЙ В ОСНОВНЫХ ПОРОДАХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОТЕКТОНИЧЕСКИХ РАЙОНОВ

Рядом исследователей было показано, что К/Rb отношение может служить индикатором тех конкретных геологических условий, при которых происходило формирование магматических пород (Reynolds e. a., 1969; Shaw, 1968). Представлялось интересным выяснить, как меняется К/Rb отношение в однотипных породах, образованных в различной геотектонической обстановке.

В качестве объекта исследования были выбраны траппы Сибирской платформы и основные эффузивы печенгской серии, представляющие собой орогенную формацию карелид (Кратц, Шуркин, 1960; Лобач-Жученко, 1972).

Они хорошо изучены в петрологическом и геологическом отношении; кроме того, с основными и ультраосновными интрузиями Сибири и Печенги связаны медно-никелевые оруденения, что подчеркивает важность изучения этих районов.

Геология, петрология и петрохимия исследуемых объектов подробно представлена в многочисленных работах; поэтому здесь очень кратко будут изложены только их характерные особенности.

Траппы Сибирской платформы. Траппы Сибирской платформы распространены на огромной территории и представлены интрузиями различной степени и пути дифференциации. Нами изучены типичные представители большинства главных разновидностей основных пород. Возраст траппового вулканизма пермо-триасовый.

Аламджакская дифференцированная интрузия траппов расположена в бассейне р. Вилюя (Масайтис, 1958). Она состоит из двух комплексов: восточного и западного; впоследствии будет рассматриваться только последний. Образцы отбирались из коренных обнажений по вертикальному разрезу интрузии западного комплекса, который сверху вниз выглядит таким образом.

Зона кровли:

1. Краевые микродолериты, порфириты верхнего эндоконтакта - обр. 61-1, 61-134;
2. Средне- и крупнозернистые долериты с биотитом и кварцем - обр. 61-40, 61-41, 61-47, 61-53.

Центральная зона:

3. Кварцево-щелочные габбро - обр. 19^ж/м-63, 908^в/м-54;
4. Гранофиры - обр. 19^е/м-63, 61-49, 61-69;
5. Феррогаббро - обр. 61-30, 61-45, 61-87, 61-102.

Зона подошвы:

6. Габбро-долериты нормальные - обр. 61-72, 61-76, 61-80;
7. Троктолитовые и меланократовые долериты - обр. 61-59, 61-67, 61-79.

Интрузия затвердевала одновременно со стороны подошвы и кровли. Формирование пород нормального ряда дифференциации происходило в такой последовательности (Масайтис, 1958).

1. Троктолитовые, меланократовые, анортозитовые долериты в зоне подошвы.
2. Габбро-долериты в зоне подошвы и долериты в зоне кровли.
3. Феррогаббро в центральной зоне.
4. Кварцевые щелочные габбро в центральной зоне.
5. Гранофиры в центральной зоне.

Основной тенденцией дифференциации магмы является ее обогащение железом на средних и поздних стадиях и щелочами на конечных стадиях кристаллизации. Геологические соотношения и петрологический анализ показывают, что образование различных дифференциатов траппов происходит в результате кристаллизационной и магматической дифференциации (Масайтис, 1958).

Слабодифференцированная Кайерканская интрузия (пойкилоофитовые габбро-долериты-габбро-пегматиты) расположена в 30 км от г. Норильска (Корнаков и др., 1965). По составу она близка к среднему составу траппов платформы. На рис. 1 представлен вертикальный разрез интрузии от кровли к подошве; там же обозначены номера образцов и места их отбора.

Черногорская интрузия Норильского района относится к разряду сильно дифференцированных интрузий Сибирской платформы (Годлевский, 1959). Для нее характерна стратификация с образованием серии пород от такситовых и пикритовых габбро-долеритов в подошве интрузии до габбро-диоритов и диорит-пегматитов в ее кровле (рис. 2).

Ряд образцов (62-4-62-6; 62-10-62-15) был отобран из двух лавовых потоков базальтов ивакинской свиты Норильского района. По химизму исследуемые базальты относятся к группе недосыщенных кремнеземом.

Вулканиды Печенги. Осадочно-вулканогенные породы печенгской серии развиты в северо-западной части Кольского полуострова. Они слагают асимметричный чашеобразный синклиниорий длиной около 80 км (Загородный и др., 1964). Возраст печенгской серии - средний протерозой. Печенгская осадочно-вулканогенная серия сложена 4 мощными вулканогенными толщами (в основном диабазовых эффузивов), перемежающимися с менее мощными толщами туфогенно-осадочных пород. Нами исследовались только вулканогенные породы.

Первая вулканогенная толща (снизу вверх) сложена измененными диабазовыми эффузивами и незначительно метаплагиопорфирами.

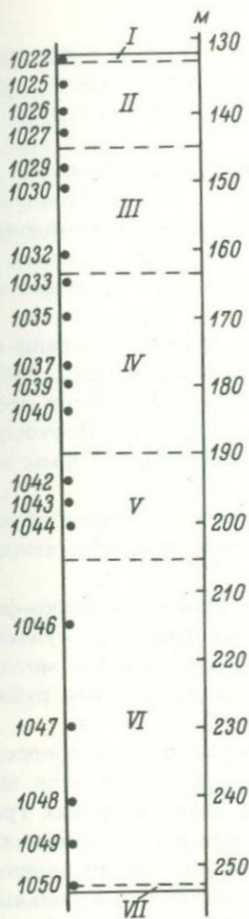


Рис. 1. Вертикальный разрез Кайерканской интрузии Норильского района (Сибирская платформа), скв. У-319.

Арабскими цифрами обозначены номера исследуемых образцов (слева) и глубина скважины (справа), римскими - номера стратифицированных горизонтов сверху вниз. I - микродолериты кровли; II - пойкилофитовые габбро-долериты; III - габбро-долериты; IV - призматически-офитовые габбро-долериты; V - офитовые габбро-долериты; VI - пойкилофитовые габбро-долериты; VII - микродолериты подошвы.

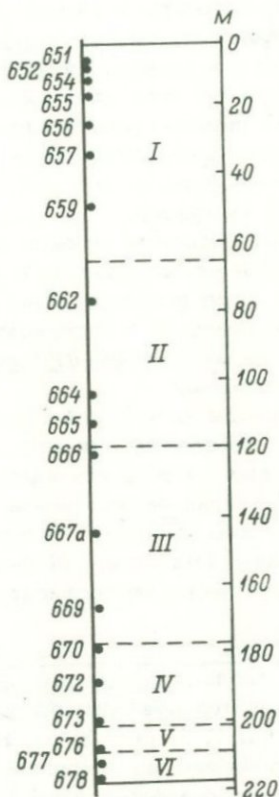


Рис. 2. Вертикальный разрез Черногорской интрузии (Сибирская платформа), скв. 390.

Обозначения те же, что и на рис. 1. I - габбро-долериты со спорадическим оливином; II - оливиновые габбро-долериты; III - оливиново-биотитовые габбро-долериты; IV - пикритовые габбро-долериты; V - такситовые габбро-долериты; VI - контактовые габбро-долериты.

Во второй вулканогенной толще кроме диабазовых эффузивов и их пирокластолитов участвуют более кислые разновидности: альби-тофиры, ортофиры и андезитовые метаплагиопорфириты, их туфы и туфолавы.

Третья вулканогенная толща сложена метаморфизованными в различной степени диабазовыми эффузивами и их пирокластолитами.

Четвертая вулканогенная толща сложена наименее измененными авгитовыми диабазовыми эффузивами и их пирокластолитами с подчиненным развитием пикритовых метапорфиритов, кварцевых порфиров и их туфов.

Хотя основные породы печенгской серии метаморфизованы от фации зеленых сланцев до амфиболитовой (Загородный и др., 1964), но, как было показано ранее (Петров, Яковлева, 1973), этот процесс не приводит к перераспределению калия и рубидия. Поэтому сравнение их с неизмененными траппами Сибирской платформы вполне правомочно.

Породы печенгской серии представлены не единичными образцами, а объединенными для каждой части разреза пробами, каждая из которых состоит примерно из 10 образцов.

Методика эксперимента. К и Rb определялись пламенно-фотометрическим методом. Методика и техника эксперимента опубликованы ранее (Яковлева, Шейнина, 1971). Воспроизводимость метода характеризуется коэффициентом вариации для калия 2.4, для рубидия 3%.

Результаты и их обсуждение. Аналитические данные представлены в табл. 1-3 и на рис. 3. Анализ полученных результатов выявил удивительное однообразие K/Rb отношений в сибирских траппах (табл. 1, 2, рис. 3, б). Несмотря на то что исследуемые образцы отобраны из интрузивов и эффузивов, из малодифференцированных и сильнодифференцированных интрузий, и несмотря на сильные колебания концентраций калия (от 0.19 до 4.72%) и рубидия (от 2.6 до 109 γ/γ), K/Rb отношение в подавляющем большинстве образцов находится в интервале от 300 до 400 (рис. 3, б). Исключения составляют образцы Аламджахской интрузии, где были зафиксированы повышенные K/Rb отношения. При более детальном рассмотрении выяснилось, что эти повышенные отношения приурочены к центральной зоне разреза (за исключением двух образцов), а именно к его самым конечным дифференциатам - кварц-щелочным габбро и гранофирам. Известно, что вопрос об изменении K/Rb отношений в процессе дифференциации является дискуссионным на протяжении десятков лет. Одни исследователи (Ahrens e. a., 1952; Gunn, 1965; Compston e. a., 1968) говорят о постоянстве K/Rb отношений, другие (Gast, 1965; Taubeneck, 1965; Shaw, 1968) - настаивают на уменьшении K/Rb отношений в процессе дифференциации, третья, самая малочисленная группа, приводит примеры увеличения K/Rb отношений в ряду основные - кислые породы

(Schroll, Grochmann, 1966). Наши данные по Аламджахской интрузии согласуются с точкой зрения последних исследователей. Однако можно предположить, что наблюдаемое поведение K/Rb отношений отражает не изменение последних в процессе дифференциации, а степень гибридности исследуемых пород.

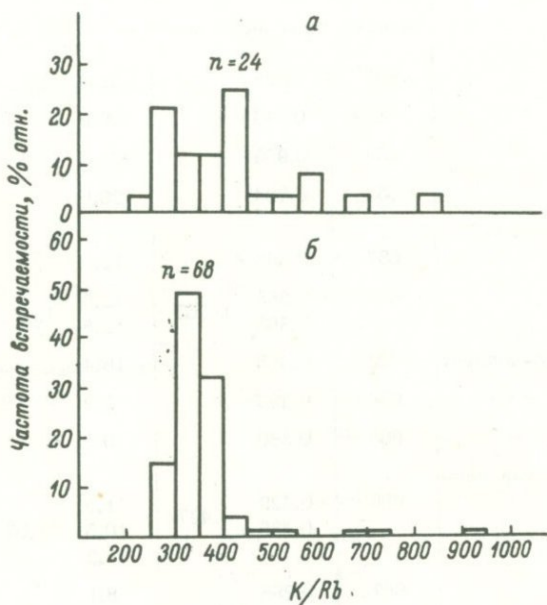


Рис. 3. Гистограмма распределения K/Rb отношений.

а - в основных эффузивах печенгской серии. За 100% принята встречаемость соответствующих K/Rb отношений в 24 образцах; б - в трапах Сибирской платформы. За 100% принята встречаемость соответствующих K/Rb отношений в 68 образцах.

Среднее K/Rb отношение сибирских траппов, равное 367, несколько ниже среднего отношения (425), характерного для долеритов Карру (Erlank, Hofmeyr, 1966), являющихся петрографическими аналогами с весьма близким химическим составом. Правда, в последнем случае это среднее отношение получено всего по 16 образцам.

Таблица 1

Содержание калия и рубидия в породах дифференцированных интрузий Сибирской платформы

Порода	Номер образца	K, %	Rb, γ/г	K/Rb
Черногорская интрузия				
Габбро-диорит	651	0.938	31.6	297
То же	652	0.944	30.8	307
" "	654	0.959	33.0	291
Габбро-пегматит	655	0.784	26.0	301
Безоливиновый габбро-долерит	657	0.393	12.0	327
То же	659	0.365 0.365	12.5 12.8	12.7 287
Оливиновый габбро-долерит	662	0.485	16.4	296
То же	664	0.295	7.9	373
" "	665	0.380	10.0	380
Оливиново-биотитовый габбро-долерит	666	0.429 0.425	11.5 10.5 11.2	11.07 385
То же	667a	0.298	8.1	368
" "	669	0.382	10.8 10.7	10.75 355
Пикритовый габбро-долерит	670	0.340	11.5	296
То же	672	0.496	17.8	278
" "	673	0.352	13.3	264
Такситовый габбро-долерит	676	0.273	7.8	350
Габбро-долерит зоны эндо-контакта	677	0.496	12.5	396
То же	678	0.525	15.2	345

Таблица 1 (продолжение)

Породы	Номер образца	K, %	Rb, γ /г	K/Rb
Кайерканская интрузия				
Микродолерит эндоконтакта кровли	1022	0.492	15.6	316
Пойкилоофитовый габбро-долерит	1025	0.492	14.4	342
То же	1026	0.433	12.5 12.6	12.55 350
" "	1027	0.425	12.3	346
Габбро-долерит	1029	0.563	17.0	331
Габбро-долерит-пегматит	1030	1.02	31.3	307
Габбро-долерит	1032	0.596	18.0	331
Призматически-офитовый габбро-долерит	1033	0.513	14.4	356
То же	1035	0.509 0.515	14.3 14.0	0.507 14.15 358
" "	1037	0.424	12.2	348
" "	1039	0.470	14.1	334
" "	1040	0.505	13.8	366
Офитовый габбро-долерит	1042	0.420	11.6	362
То же	1043	0.378 0.370	11.5 10.6	0.374 11.1 338
" "	1044	0.364	10.5	346
Пойкилоофитовый габбро-долерит	1046	0.369	10.6 10.2	10.4 355
То же	1047	0.433	12.7	341
" "	1048	0.443	12.6	351
" "	1049	0.564	19.0	296
Микродолерит эндоконтакта подошвы	1050	0.485	15.8	307

Таблица 1 (продолжение)

Породы	Номер образца	K, %		Rb, γ/г		K/Rb
Аламджакская интрузия						
Краевой порфиновый микродолерит	61-1	0,597 0,635	0,616	17,4 16,6	17,0	362
То же	61-134	0,433		14,8		291
Долерит с биотитом и кварцем	61-40	0,477		13,0		367
То же	61-41	0,276		5,8 5,6	5,7	484
" "	61-47	0,190		2,7 2,5	2,6	736
" "	61-53	0,687		21,5		320
" "	61-49	0,942		13,8		682
" "	61-69	0,286		5,50 5,62	5,56	514
Кварцевое щелочное габбро	19 ^ж /М-63	0,344 0,363	0,354	3,85 3,69	3,80	939
То же	908 ^В /М-54	0,638		15,4		415
Гранофир	19 ^е /М-53	4,72		109		433
Феррогаббро	61-30	0,525 0,516	0,521	15,0 16,0	15,5	336
То же	61-45	0,754		19,4		388
" "	61-87	0,578		17,9		324
" "	61-102	0,732		21,1		347
Габбро-долерит	61-72	0,373		11,5		325
То же	61-76	0,371		10,8		344
" "	61-80	0,390		12,75		306
Троктолитовый долерит	61-59	0,408		12,3		332
То же	61-67	0,281		8,5		331
" "	61-79	0,307		11,5		345

Таблица 2

Содержание рубидия и калия в вертикальных разрезах базальтовых потоков ивакинской свиты (Норильский район)

Номер образца	Расстояние от подошвы потока, м	K, %	Rb, μ /г	K/Rb
Базальты с титанистым авгитом				
62-4	2.0	1.498	45.3	330
62-5	10.0	1.480	45.5	325
62-6	16.5	1.525	45.5	336
Базальты плагиопорфиновые				
62-10	6.5	1.940	50.4	385
62-11	11.0	1.933	50.5	383
62-12	15.0	1.944	49.6	392
62-13	20.0	1.906	46.8	400
62-14	25.0	1.836	46.4	396
62-15	31.5	2.257	70.3	321

Вулканиды Печенги в противоположность сибирским траппам обнаруживают значительные вариации K/Rb отношений, хотя содержание калия и рубидия меняется в тех же пределах (K — от 0.06 до 4.26%, Rb — от 1.1 до 103 μ /г). Наиболее четко разброс K/Rb отношений в основных породах Печенги выявляется из рис. 3, а. (Истинный разброс, вероятно, еще более значителен, поскольку мы имеем дело с усредненными пробами, каждая из которых состоит примерно из 10 образцов).

По содержанию калия, рубидия и соответствующим им K/Rb отношениям (табл. 3) вулканиды печенгской серии делятся на 2 группы. Вулканиды верхней части разреза (третья и четвертая вулканогенные толщи) характеризуются низкими концентрациями щелочных элементов и сравнительно высокими K/Rb отношениями — 346—812; вулканиды нижней части разреза (первая и вторая вулканогенные толщи) имеют повышенные содержания калия и рубидия и более низкие K/Rb отношения — 248—426.

Наблюдаемое поведение калия и рубидия хорошо согласуется с петрохимическими особенностями вулканидов печенгской серии

Таблица 3

Содержание калия и рубидия в основных эффузивах печенгской серии

Вулканогенная толща	Мощность, м	Номер образца	Порода	К, %	Rb, γ /г	K/Rb
Четвертая	До 1600	ПБ-48	Туф кварцевого порфира	2.03	45.9	442
		ПБ-45	Металикрит	0.183	5.29	346
		ПБ-44	Диабаз	0.161	3.99	404
		ПБ-43	Шаровая лава	0.163	3.53	463
		ПБ-42	Диабаз	0.154	3.60	426
		ПБ-41	Шаровая лава	0.200	4.81	416
Третья	0-1500	НБ-37	То же	0.171	3.08	555
		ПБ-36	Метадиабаз	0.190	2.34	812
		ПБ-34	Шаровая лава	0.189	3.35	563
		ПБ-33	Метадиабаз	0.109	1.67	654
		ПБ-32	Металикрит	0.060	1.14	526
		ПБ-31	Метадиабаз	0.128	2.92	440
Вторая	300-1400	ПБ-28	То же	0.623	23.2	269
		ПБ-27	" "	0.650	25.2	258
		ПБ-26	Кварцевый порфир	4.26	103.3	426
		ПБ-25	То же	1.20	31.6	380

ПБ-24	Альбитофир	1.03	31.3	328
ПБ-23	То же	1.95	51.2	381
ПБ-22	Базальтовый порфирит	0.463	11.67	397
ПБ-21	То же	0.786	25.65	307
ПБ-19	Мегалиабаз	1.32	47.6	277
ПБ-1X	Кварцевый порфирит	2.03	81.8	248
ПБ-13	Мегалиабаз	1.03	34.9	289
ПБ-11	То же	1.15	42.5	279
Первая	200-1200			

(Загородный и др., 1964) – различием в составе и типе дифференциации эффузивов между двумя первыми и двумя последними толщами. Вулканиты первой и второй вулканогенных толщ представлены менее основными базальтоидами спилит-кератофирового типа, обогащенными щелочами; эффузивы третьей и четвертой вулканогенных толщ представлены более основными базальтоидами, обедненными щелочами, по составу они близки к платобазальтам (Загородный и др., 1964). Такое совпадение в поведении петрогенных элементов и изменения K/Rb отношений еще раз подчеркивает важность изучения содержаний щелочных элементов и возможность использования K/Rb отношения в качестве петрологического индикатора наравне с другими традиционными индикаторами.

Действительно ли только различие в тектонической обстановке Сибири и Печенги является причиной наблюдаемых вариаций K/Rb отношений? Для сравнения рассмотрим основные лавовые потоки ятулийской серии, синхронные с вулканитами Печенги, но сформированные в более стабильных тектонических условиях (Лобач-Жученко, Яковлева, 1971). Для них характерны низкие содержания калия и рубидия. Наблюдается отчетливая тенденция увеличения содержания рубидия и закономерного и постепенного уменьшения K/Rb отношений от более ранних излияний (800) к более поздним (300), что, видимо, отражает процессы дифференциации в магматическом очаге (Яковлева, Шейнина, 1971). Таким образом, характер изменений K/Rb , обусловленный магматической дифференциацией, принципиально отличается от такового в печенгских вулканитах.

С другой стороны, в верхнепротерозойских метатолитах Патомского нагорья нами отмечались резкие и незакономерные колебания K/Rb отношений – от 250 до 1100 (Петров, Яковлева, 1973), аналогичные Печенге. Как известно, верхнепротерозойские метаэффузивы Патомского нагорья формировались в условиях островных дуг (Головенок, 1964), т.е. в неспокойной тектонической обстановке, поэтому вариации в них K/Rb отношений значительно более существенны, чем в траппах Сибирской платформы.

Таким образом, траппы Сибирской платформы и основные эффузивы печенгской серии характеризуются близкими концентрациями калия и рубидия. Тем не менее вариации K/Rb отношений в эффузивах Печенги более значительны, чем в соответствующих породах Сибирской платформы. Можно предположить, что подобные различия обусловлены главным образом различной тектонической обстановкой, в которой формировались основные эффузивы.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность А.И. Альмухамедову, А.А. Предовскому, М.А. Федотову и А.А. Жангурову за предоставленный каменный материал.

Л Литература

- Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М., Госгеолтехиздат, 1959.
- Головенок В.К. Стратиграфия, литология и условия образования среднепротерозойских отложений Патомского нагорья. Автореф. канд. дис. Л., 1964.
- Загородный В.Г., Мирская Д.Д., Сулова С.Н. Геологическое строение печенгской осадочно-вулканогенной серии. Л., „Наука“, 1964.
- Корнаков Ю.Н., Нестеренко Г.В., Смирнова Н.П. Петрография Кайерканской интрузии траппов и особенности распределения в ней некоторых элементов-примесей. – В кн.: Вопр. геохимии изверж. горных пород и рудных месторождений Вост. Сибири. М., „Наука“, 1965.
- Кратц К.О., Шуркин К.А. Геология докембрия Карелии и Кольского полуострова. Докл. сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгресса, проблема 1X. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Лобач-Жученко С.Б. Геология докембрия Балтийского щита. – В кн.: Геохронол. рубежи и геол. эволюция Балт. щита. Л., „Наука“, 1972.

- Лобач-Жученко С.Б., Яковлева С.З. Распределение калия и рубидия в основных породах из различных геотектонических районов. Тезисы докл. на Междунар. геохим. конгресс. М., „Наука“, 1971, с. 155-156.
- Масайтис В.Л. Петрология аламджахской трапповой интрузии (бассейн р. Вилюй). - Труды ВСЕГЕИ, нов. сер., 1958, т. 22.
- Петров Б.В., Яковлева С.З. Поведение калия и рубидия в процессе регионального метаморфизма основных пород. - Геохимия, 1973, № 5, с. 476.
- Яковлева С.З., Шейнина Г.А. Калий и рубидий в среднеятулийских основных эффузивах Центральной Карелии. - Геохимия, 1971, № 7, с. 837-845.
- Ahrens L.H., Pinson W.H., Kearns M.M. Association of rubidium and potassium in common igneous rocks and meteorites. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1952, vol. 2, p. 229-242.
- Compston W., McDougall J., Heier K.S. Geochemical comparison of the Mesozoic basaltic rocks of Antarctica, South Africa, South America and Tasmania. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, vol. 32, N 2, p. 129-149.
- Erlank A.J., Hofmeyr P.K. K/Rb and K/Cs ratios in Karroo dolerites from South Africa. - *J. Geophys. Res.*, 1966, vol. 71, N 22, p. 5439-5447.
- Gast P.W. Terrestrial ratio of potassium to rubidium and the composition of Earth's mantle. - *Sci.*, 1965, vol. 147, N 3660, p. 858.
- Gunn B.M. K/Rb and K/Ba ratios in tholeiites and alkali basalts. - *J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, N 24, p. 6241-6249.
- Reynolds R.C., Whitney P.R., Isachsen Y.W. K/Rb ratios in anorthositic and associated charnockitic rocks of the Adirondacks and their petrogenetic implications. - In: *Origin of anorthosite and related rocks*. N. Y. Univ., 1969.
- Schroll E., Grochmann H. Beitrag zur Kenntnis des K/Rb Verhältnisses in magmatischen Gesteinen. - *Geol. Rundschau*, 1966, Bd. 55, N 2, S. 261-274.
- Shaw D.M. A review of K/Rb fractionation trends by covariance analysis. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, vol. 32, N 6, p. 573-601.

Э.С.Варшавская, И.М. Горохов

ВАРИАЦИИ ОТНОШЕНИЯ Sr^{87}/Sr^{86}
В ПРОЦЕССАХ ЗАРОЖДЕНИЯ
И ЭВОЛЮЦИИ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ

Целью настоящей статьи является анализ факторов, влияющих на изотопный состав стронция в базальтовых магмах в процессе их образования и эволюции. Не претендуя на полноту охвата литературы, посвященной данному вопросу, авторы стремились осветить различные причины, вызывающие увеличение изотопных отношений Sr^{87}/Sr^{86} . Эти изотопные отношения, являющиеся мерой распространенности Sr^{87} , постоянно увеличиваются в результате β -распада Rb^{87} с образованием Sr^{87} (период полураспада - 50 млрд лет). Скорость увеличения Sr^{87}/Sr^{86} в любой системе, замкнутой относительно рубидия и стронция, пропорциональна Rb/Sr в этой системе.

На ранних стадиях существования Земли в результате процессов химической дифференциации возникла система кора-мантия, при этом кора оказалась значительно более обогащенной рубидием, чем мантия. В настоящее время материал верхней мантии рассматривается как источник первичной базальтовой магмы. Тем самым базальтовые магмы потенциально несут важную информацию относительно состава верхней мантии.

Обычные базальты весьма разнообразны в минералогическом и химическом отношении, но их принято рассматривать как производные двух главных серий магм: толеитовой и щелочной (Green, Ringwood, 1967, 1969). Изучение вариаций изотопных отношений Sr^{87}/Sr^{86} при существующей в настоящее время высокой точности измерения этих отношений позволяет в ряде случаев пролить свет на происхождение и историю развития различных базальтовых магм.

Модели образования базальтовых магм (с точки зрения вариаций изотопного состава стронция). Одностадийная модель была предложена Г. Фором и П.М. Хёрли (Faure, Hurley, 1963). Эта модель исходит из того, что Земля образовалась 4.5 млрд лет

тому назад, после чего вскоре произошло разделение на кору и мантию. Для изучения верхней мантии авторами было проанализировано 25 базальтов из океанических и континентальных областей с возрастом от современного до триасового. Там, где это было необходимо, вводились приблизительные возрастные поправки, чтобы получить значения Sr^{87}/Sr^{86} для времени кристаллизации породы.

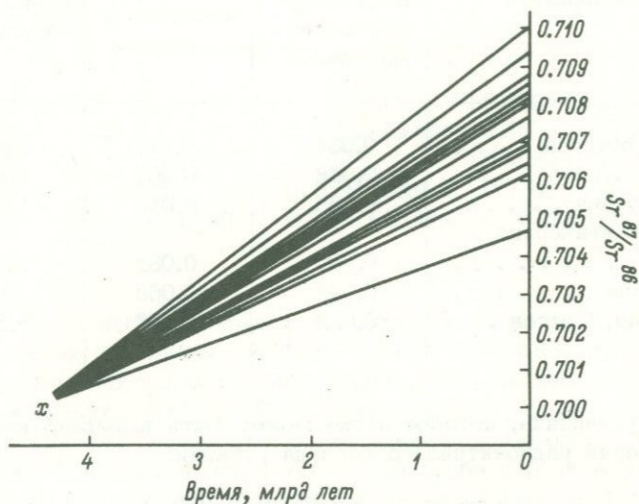


Рис. 1. Рост отношений Sr^{87}/Sr^{86} в источнике базальтовых магм (Faure, Hurley, 1963).

Принятые значения: изотопное отношение Sr^{87}/Sr^{86} в первичном веществе Земли составляет 0.7004, возраст земной коры — 4,5 млрд лет.

Результаты изотопного анализа стронция показали интервал изменений отношения Sr^{87}/Sr^{86} от 0.7047 до 0.7101.

Рис. 1. иллюстрирует увеличение распространенности Sr^{87} в источниках базальтовых магм согласно одностадийной модели. В этой модели наблюдаемый в базальтах разброс современных соотношений Sr^{87}/Sr^{86} рассматривается как следствие малых и локальных вариаций Rb/Sr отношения в исходном материале. Для иллюстрации этого положения Г. Фор и П. М. Херли вычислили значения Rb/Sr в источниках базальтов для различных областей (табл. 1),

Таблица 1

Сравнение вычисленных отношений Rb/Sr в исходном материале базальтов с измеренными отношениями Rb/Sr в базальтах

Местоположение	Rb/Sr		Коэффициент обогащения базальтов
	вычислено в исходном материале	измерено в базальтах	
Гавайские острова	0.034	0.031	0.9
О-в Самоа	0.038	0.061	1.6
О-в Вознесения	0.035	0.056	1.4
Средне-Атлантический хребет	0.030	0.082	2.7
Декан, Индия	0.043	0.069	1.6
Р. Колумбия, Орегон	0.032	0.176	5.5

используя уравнение, которое легко может быть выведено из основного уравнения радиоактивного распада рубидия:

$$a \approx a_0 + K (Rb/Sr)_{\text{вес}} \lambda t,$$

где $a = Sr^{87}/Sr^{86}$ в настоящее время; $a_0 = Sr^{87}/Sr^{86}$ в момент образования земной коры (t_0); $K = \frac{\text{ат. вес } Sr \times \text{распространенность } Rb^{87}}{\text{ат. вес } Rb \times \text{распространенность } Sr^{86}}$; $t = 4.5$ млрд лет; время, прошедшее от t_0 до настоящего момента; $\lambda = 1.47 \cdot 10^{-11}$ лет⁻¹ — константа распада Rb^{87} .

Данные табл. 1 показывают, что базальтовая магма была обогащена рубидием более, чем стронцием, по сравнению с исходным материалом. Единственное исключение встречается в случае базальтов с Гавайских островов, для которых коэффициент обогащения близок к единице. Такого обогащения, по мнению Г. Фора и П. М. Хёрли, следует ожидать, если магма формировалась путем фракционного плавления ультраосновных пород в верхней мантии.

Потребность в создании двустадийной модели образования базальтовых магм возникла в связи с тем, что ряд экспериментальных данных по изотопии стронция не удавалось объяснить с помощью модели Г. Фора и П. М. Хёрли. Так, М. Тацумото и др. (Tatsumoto *et al.*, 1965) при изучении океанических толеитов столкнулись с тем, что отношения Rb/Sr для этих образцов слишком низ-

Таблица 2

Возраст и отношения (Sr^{87}/Sr^{86}) и Rb/Sr для интрузий Южной Африки

Интрузии	Возраст, млн лет	$(Sr^{87}/Sr^{86})_0$		Rb/Sr , основ-ные по-роды
		кислые породы	основные по-роды	
Большая Дайка	2541 \pm 30		0.7024 \pm 0.0008	0.30
Бушвельд . . .	1954 \pm 30	0.7153 \pm 0.0080	0.7065 \pm 0.0020	0.005
Лосберг	1913 \pm 350		0.7064 \pm 0.0024	0.20
Тромпсбург . .	1372 \pm 142	0.7066 \pm 0.0196	0.7043 \pm 0.0004	0.005
Узушвана . . .	1874 \pm 30	0.7029 \pm 0.0036	0.7031 \pm 0.0028	0.04

ки (~ 0.011), чтобы в рамках закрытой системы могли возникнуть наблюдаемые отношения $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.702$ за 4.5 млрд лет (предполагаемый модельный возраст Земли), если за первоначальное отношение принять $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.6984$ (Hedge, Walthall, 1963).

По мнению Тацумото с сотрудниками, полученные значения Sr^{87}/Sr^{86} являются доказательством особого рода дифференциации в прошлом в материале источника толеитовой магмы: 1) либо источник имел несколько большее значение отношения Rb/Sr , чем наблюдаемое сейчас в течение длительного периода (минимум $Rb/Sr = 0.02$ в течение 4.5 млрд лет), причем дифференциация произошла недавно; 2) либо источник имел много большее значение отношения Rb/Sr в ранний период существования Земли, и около 1 млрд лет тому назад в нем произошла дифференциация, в результате которой образовалась магма с отношением $Rb/Sr \approx 0.011$.

По существу, двустадийной является и модель, предложенная Р.Л. Армстронгом (Armstrong, 1968). Согласно этой модели, кора и мантия разделились более 2.5 млрд лет тому назад, материал мантии и коры периодически перемешивался, что приводило к обогащению мантийного очага радиогенным стронцием коры. В результате базальты, образованные из этого смешанного материала, имеют повышенное значение первичного отношения Sr^{87}/Sr^{86} . Однако С.Р. Харт (1972), обсуждавший эту модель, не видит реального механизма, который мог бы вызвать уравнивание изотопов стронция в таком большом масштабе.

Данные в пользу двустадийной модели были получены еще рядом авторов. Р.Д. Дэвис и др. (Davies e. a., 1970) исследо-

вали интрузивные комплексы из Южной Африки. Результаты приведены в табл. 2 и нанесены на диаграмму (рис. 2).

Как видно из рис. 2, все точки лежат выше линии АВ, отвечающей одностадийной модели, и группируются около линии СД, отражающей двустадийную модель образования основных магм.

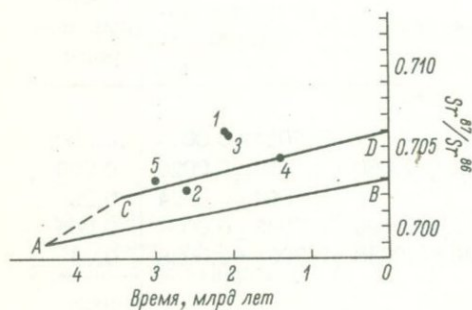


Рис. 2. Первичные отношения (Sr^{87}/Sr^{86})₀ как функция времени для различных основных пород Южной Африки.

- 1 - Бушveldьд; 2 - Большая Дайка; 3 - Лосберг; 4 - Тромпсбург; 5 - Узушвана.

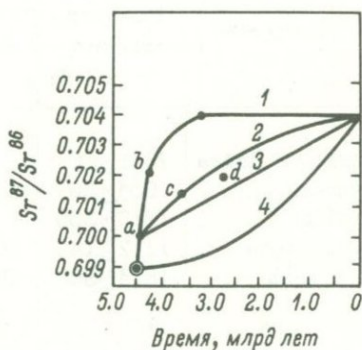


Рис. 3. Диаграмма эволюции Sr^{87} , показывающая возможные модели эволюции мантии.

В работе У.П. Лимана (Leeman, 1970), посвященной изучению изотопного состава стронция в позднекайнозойских базальтах (западная часть США), приводятся сравнительно высокие значения отношения Sr^{87}/Sr^{86} для образцов из восточной части района Сьерра-Невада при низком значении Rb/Sr отношения (табл. 3). У.П. Лиман отмечает, что отношения Rb/Sr таковы, что за 4.5 млрд лет существования земной коры рубидий не мог породить достаточное количество радиогенного стронция, чтобы отношение Sr^{87}/Sr^{86} возросло от 0.699 до наблюдаемых значений. По мнению У.П. Лимана, обсуждаемые образцы не являются продуктом примитивной магмы мантийного происхождения. По-видимому, возникновение исходной магмы лучше всего описывается двустадийной моделью М. Тацумото и др. (Tatsumoto e. a., 1965) или моделью Р.Л. Армстронга (Armstrong, 1968).

Многостадийная модель была предложена З.Э. Петерманом и К.Э. Хэджем (Peterman, Hedge, 1971) для объяснения весьма низких значений отношения Sr^{87}/Sr^{86} в океанических горных

Таблица 3

Значения отношений Rb/Sr и Sr^{87}/Sr^{86}
для образцов восточной части района Сьерра-Невада

Номер образца	Rb/Sr	Sr^{87}/Sr^{86}
WPL -22	0.01	0.7075
WPL -25	0.01	0.7075
WPL -33	0.05	0.7061
WPL -43	0.02	0.7049
WPL -45	0.02	0.7060
WPL -58	0.06	0.7072
WPL -60	0.03	0.7060
WPL -61	0.02	0.7071
WPL -69	0.03	0.7056

толеитах. Модель в сущности является развитием двустадийной и относится к толеитовым магмам, из которых предварительно уже происходило выплавление базальтов. Авторы приводят результаты почти 90 высококачественных анализов различных исследователей. По значениям отношения Sr^{87}/Sr^{86} результаты явно распадаются на три группы: 1) толеиты океанических хребтов - от 0.7020 до 0.7035; 2) некоторые толеиты и щелочные базальты океанических островов - от 0.7030 до 0.7045; 3) калиевые базальтовые породы океанических островов - от 0.7040 до 0.7057. Калиевые лавы, составляющие третью группу, рассматриваются как продукт наименее истощенных в отношении рубидия, или наиболее примитивных участков верхней мантии, тогда как толеиты океанических хребтов, имеющие самые низкие значения Sr^{87}/Sr^{86} , образованы из зон, уже претерпевших многоступенчатые изменения.

Иллюстрацией возможности использования изотопного состава стронция для изучения эволюции системы кора-мантия служит диаграмма из работ С.Р. Харта (1972), рис. 3. В качестве исходной точки принято, как обычно, отношение Sr^{87}/Sr^{86} в каменных метеоритах, равное 0.699. Конечная точка - отношение $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.704$ - среднее значение для океанических базальтов. Согласно кривой 1, раннее отделение коры происходит в точке *b* за сравнительно короткий промежуток времени (~1 млрд лет). При этом рубидий преимущественно уходит из мантии в кору. Возникающее в мантии отношение Rb/Sr обуславливает незначительное увеличение отношения Sr^{87}/Sr^{86} в течение всей последующей истории Земли.

Качественно эта модель совпадает с одностадийной моделью Г. Фора и П. М. Хёрли (Faure, Hurley, 1963).

Кривая 2 соответствует двустадийной модели, где точка a — очень ранняя главная стадия дифференциации Земли. В верхней мантии устанавливается отношение Rb/Sr , близкое к 0.04. Эволюция континентов с постоянной скоростью началась около 3.5 млрд лет тому назад (точка c). При этом верхняя мантия постоянно теряла рубидий.

Кривая 3, как и предыдущая кривая, отражает очень раннюю главную стадию дифференциации Земли (точка a), но в дальнейшем верхняя мантия больше не дифференцируется, отношение Rb/Sr остается постоянным. Эта схема предполагает наличие какого-то неограниченного источника рубидия в мантии, поскольку потеря мантией материала, идущего на формирование коры, не вызывает изменения величины отношения Rb/Sr .

Кривая 4. Начальная стадия развития Земли характеризуется низким значением отношения Rb/Sr . В верхней мантии оно увеличивается за счет поступления рубидия снизу при дифференциации. Одновременно происходит эволюция континентальной земной коры, и хотя С. Р. Харт (1972) не признает все четыре кривые равноценными, он затрудняется отдать предпочтение какой-нибудь из них, так как считает имеющийся экспериментальный материал по изотопии стронция в базальтах недостаточным. С. Р. Харт и К. Брукс (Hart, Brooks, 1970) проанализировали большое количество образцов архейских метавулканитов с возрастом 2600–2700 млн лет. Полученное ими среднее значение отношения $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ в этих метавулканитах составляет 0.7018 ± 0.0002 , и нанесение его на график (рис. 3) дает точку d , лежащую определенно выше кривой 3. На основании этих данных, по-видимому, следует предположить, что кривая 2 или какая-то близкая к ней кривая является наилучшим приближением к реальной картине дифференциации системы кора-мантия. Очень существенно то обстоятельство, что двух- или много-ступенчатая дифференциация, соответствующая кривой 2, ведет к появлению в верхней мантии участков с различными отношениями Rb/Sr и в результате этого к гетерогенности мантии в смысле изотопного отношения Sr^{87}/Sr^{86} .

Гетерогенность верхней мантии. Исследователи, изучающие базальты, иногда сталкиваются с необычной первичной распространенностью радиогенного стронция. При исследовании юрских долеритов Тасмании были получены сравнительно высокие значения (Sr^{87}/Sr^{86}) (Heier e. a., 1965; Compston e. a., 1968). Результаты анализа семи образцов из интрузий Рэд Хилл и Грейт Лэйк приведены в табл. 4. Среднее значение $(Sr^{87}/Sr^{86})_0 = 0.7115 \pm 0.0007$. На рис. 4 приведена гистограмма, взятая из работы К. С. Хейера и др. (Heier e. a., 1965) и показывающая распределение первичных отношений Sr^{87}/Sr^{86} в типичных базальтовых магмах.

Таблица 4

Изотопные отношения стронция, рубидия и K/Rb отношения в долеритах Тасмании

Местоположение	Rb^{87}/Sr^{86}	$(Sr^{87}/Sr^{86})_0$	K/Rb
Закаленный контакт, Рэд Хилл	0.73	0.7115	200
Долерит из нижней зоны, Грейт Лэйк	0.59	0.7123	222
Центральная зона кварцевого долерита, Рэд Хилл	0.59	0.7112	219
Фаялитовый гранофир, Рэд Хилл	1.87	0.7122	212
Фаялитовый гранофир, Грейт Лэйк	2.19	0.7106	209
Гранофир, Рэд Хилл	3.04	0.7107	210
То же	3.86	0.7122	188

Из гистограммы видно, что анализы океанических и континентальных базальтов группируются близко друг к другу и характеризуются $(Sr^{87}/Sr^{86})_0 = 0.7042 \pm 0.0013$. Авторы отмечают чрезвычайную однородность первичных отношений Sr^{87}/Sr^{86} в образцах долеритов Тасмании. Поэтому полученное ими высокое значение 0,715, по-видимому, можно приписать всей массе изученных долеритов. Маловероятной является и контаминация базальтовой магмы коровым материалом, так как для понижения характерного для базальтовой магмы K/Rb отношения, примерно равного 300, до наблюдаемого (~ 200 , табл. 4), необходима была бы ассимиляция огромного количества корового материала с низким отношением K/Rb . Высокие и достаточно однородные значения $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ заставляют предположить необычный состав мантии под австралийской корой. При изучении уже упоминавшихся здесь интрузий Бушвелд и Лосберг Р. Д. Дэвис и др. (Davies et al., 1970) также не исключают локальную неомогенность мантии, послужившей источником этих интрузий.

Г. Фор и П. М. Хёрли (Faure, Hurley, 1963) обнаружили некоторые вариации отношения $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ в базальтах океанических островов и в континентальных базальтах. Результаты таковы: Гавайские острова - 0.7069 ± 0.0003 ; о-в Мади - 0.7047 ± 0.0001 ; о-в Самоа - 0.7077 ± 0.0001 ; о-в Вознесения - 0.7070; Средне-Атлантический хребет - 0.7062; Азорские острова - 0.7088. Отношение $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ в континентальных базальтах немного выше, чем в

океанических. Например: Япония - 0.7081 ± 0.0001 ; плоскогорье Декан, Индия - 0.7086 ± 0.0002 ; Исландия - 0.7101 ; Йеллоустонский парк Вайоминг - 0.7084 . Эти результаты, а также результаты, полученные П.У. Гэстом и др. (Gast e. a., 1964), подтверждают вывод о том, что в базальтах из различных географических областей существуют реальные различия в отношениях Sr^{87}/Sr^{86} , которые могут указывать на соответствующие различия Rb/Sr отношения в исходном материале. Если Rb/Sr отношения в верхней мантии уменьшаются с глубиной, то наблюдаемые вариации значений $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ в базальтах можно было бы интерпретировать как доказательство различной глубины плавления.

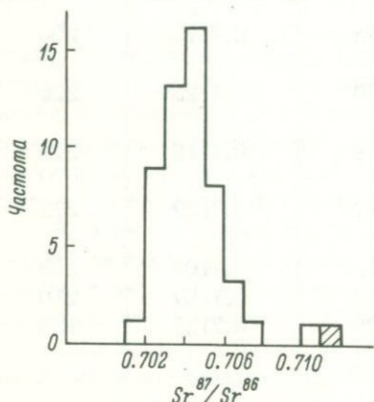


Рис. 4. Гистограмма, показывающая распределение первичных отношений Sr^{87}/Sr^{86} в базальтовых магмах.

У.П. Лиман (Leeman, 1970) также разделяет точку зрения Г. Фора и П.М. Хёрли (1963), объясняя уменьшение Rb/Sr отношения с глубиной конвекционной моделью Р.Л. Армстронга (Armstrong, 1968).

З.Э. Петерман и К.Э. Хедж (Peterman, Hedge, 1971), основываясь на анализах океанических базальтов (результаты приведены в этой статье, с. 181), считают верхнюю мантию гетерогенной в отношении изотопной распространенности Sr^{87} . Они связывают эту гетерогенность с вулканической деятельностью, в результате которой из мантии в кору уходит рубидий в большей степени, чем стронций.

Изучение изотопного состава стронция в процессе эволюции магматических расплавов. До сих пор предполагалось, что стронций в базальтовой магме имеет тот же изотопный состав, что и в источнике, из которого эта магма образовалась. Однако, по-видимому, это является лишь упрощением реальной ситуации. Поэтому при изучении отношения Sr^{87}/Sr^{86} в базальтах необходимо учитывать возможность изменения этих отношений в процессе развития базальтовых магм. Можно назвать следующие причины, вызывающие такие изменения.

1 - различные контаминации: 1) ассимиляция сиалических пород; 2) селективная контаминация; 3) миграция радиогенного стронция (диффузия и изотопный обмен между магмой и окружающими породами).

184

II - накопление радиогенного стронция в дифференцированном магматическом очаге.

Далее будет рассмотрена отдельно каждая из этих причин.

Различные контаминации.

1. Ассимиляция коровых пород. Г. Фор и П.М. Хёрли (Faure, Hurley, 1963) высказали предположение, что изотопная распространённость Sr^{87} увеличивается с большой скоростью в коре, нежели в верхней мантии, являющейся источником базальтовых магм. Авторы предложили использовать отношения Sr^{87}/Sr^{86} в качестве индикатора различного происхождения изверженных пород. „Интрузивы, образованные путем ассимиляции, переплавления или гранитизации сиалического материала с длительной историей существования в коре, имеют более высокое значение первичного отношения Sr^{87}/Sr^{86} , чем изверженные породы, которые ведут свое происхождение из верхней мантии“. (Faure, Hurley, 1963).

В качестве примера можно привести исследование калиевых лав в Западной Италии (Hurley e. a., 1966). Были изучены образцы пород, собранные из 8 кратеров вулканов Римской провинции. Образцы имели состав от трахитов до пород, очень богатых калием. Отношения Sr^{87}/Sr^{86} изменялись от 0.706 до 0.711. На основании детального разбора распределения следовых элементов и анализа данных по изотопному составу стронция П.М. Хёрли с сотрудниками пришел к выводу, что магма необычного состава возникла путем переплавления древних континентальных сиалических пород. Образование магмы, столь обогащенной стронцием, возможно лишь на глубине в условиях субкорового давления и температуры, ниже уровня существования плагиоклаза - хорошего акцептора стронция.

Таким образом, авторы заключили, что сиалические породы глубоко опустились в область высокого давления и температуры, где гранат и моноклинный пироксен являются преобладающей остаточной фазой. Непрерывные вариации полученных отношений требуют смешения сиалических пород и мантийного материала в различных пропорциях.

Ассимиляцией коровых пород объясняет К.П. Саммерхейес (Summerhayes, 1966) наблюдаемые им повышенные значения отношения $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.710$ при исследовании изверженного комплекса Гэрабал, Шотландия. По мнению автора, две серии пород из трех, имеющие значения первичных отношений (Sr^{87}/Sr^{86})₀ = 0.704 и 0.706, не были контаминированы. Третья же серия могла при определенных условиях быть контаминирована метасадочным материалом. Анализ типичных сланцев этого района показывает достаточно высокое значение для Sr^{87}/Sr^{86} . Это отношение 390 млн лет тому назад (возраст интрузии) было равным примерно 0.716-0.722. Ассимиляция такого материала бесспорно изменила бы существовавшее в магме отношение Sr^{87}/Sr^{86} .

У.П. Лиман и У.А. Мэнтон (Leeman, Manton, 1971) в работе по исследованию базальтов Южного Айдахо, США, получили для образцов Лунного кратера псевдоизохрону с возрастом 570 млн лет, $(Sr^{87}/Sr^{86})_0 = 0.706$. Авторы интерпретировали псевдоизохрону как результат смешения пород мантийного и корового происхождения. Ассимиляция 5–10% докембрийских основных пород с высоким содержанием Sr^{87} могла бы объяснить наблюдаемые отношения

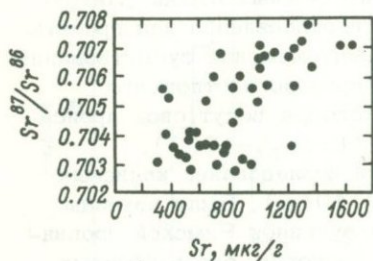


Рис. 5. Соотношение между $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ и содержанием стронция для кайнозойских базальтов Грейт Бейсин (западная часть США).

Удобный способ, позволяющий обнаружить ассимиляцию сиалического материала основной магмой, предложен К.Э. Хэджем и Д.К. Ноблом (Hedge, Noble, 1971), исследовавшими кайнозойские базальты Грейт Бейсин, западная часть США. Эти базальты оказались весьма богатыми стронцием (~ 1200 мкг/г) и радиогенным стронцием — $(Sr^{87}/Sr^{86}) \approx 0.707$. Однако среднее отношение Rb/Sr в базальтах слишком мало, чтобы за 4,6 млрд лет существования Земли могло возникнуть наблюдаемое авторами отношение $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$. Самым простым объяснением „избытка” радиогенного стронция явилось бы предположение о контаминации магмы континентальными породами во время прохождения ее через кору. Если бы такая контаминация имела место, должна была бы существовать обратная зависимость между содержанием стронция в образце и отношением Sr^{87}/Sr^{86} , так как более бедные стронцием образцы были бы сильнее загрязнены радиогенным стронцием. К.Э. Хэдж и Д.К. Нобл рассматривают такую зависимость и устанавливают не отрицательную, а четкую положительную корреляцию (рис. 5), противоречащую предположению об ассимиляции корового материала. Кроме того, содержание стронция в исследованных образцах так велико, что потребовалась бы ассимиляция $\sim 60\%$ корового материала с содержанием рубидия 100 и стронция 300 мкг/г, чтобы повысить обычное для океанических базальтов отношение Sr^{87}/Sr^{86} от 0.7035 до 0.7070. Образующаяся при этом магма ни в коем случае не будет базальтовой по составу главных элементов.

2. Селективная контаминация. Под селективной контаминацией подразумевается „загрязнение” базальтовой магмы сравнительно легкоплавкими фракциями пород, богатыми рубидием, и, следовательно, генетически связанным с ним радиогенным стронцием. Продол-

жая рассмотрение базальтов Грейт Бейсин, нужно отметить, что авторы (Hedge, Noble, 1971), исключая ассимиляцию корового материала, считают весьма вероятным контаминацию основных пород фракцией низкотемпературного плавления силикатического материала. Такая контаминация могла бы повысить отношение Sr^{87}/Sr^{86} в базальтовой магме на 0.002 без серьезных изменений в химическом составе магмы. При этом исходная базальтовая магма должна была иметь отношение Sr^{87}/Sr^{86} , близкое к 0.7050, а рубидий должен был быть внедрен в магму селективно из вмещающих пород.

3. Миграция радиогенного стронция. Возможность диффузии Sr^{87} в базальтовую магму при определенных условиях в настоящее время уже не вызывает сомнения. Еще в 1964 г. К. С. Хейер (Heier, 1964) отмечает, что Sr^{87} , образующийся в результате β -распада Rb^{87} , занимает в кристаллической решетке минерала особое „неблагоприятное“ положение, в связи с чем энергия активации этого изотопа стронция должна быть значительно ниже, а подвижность больше, чем для так называемого обычного стронция.

Миграция радиогенного Sr^{87} из минералов в лабораторных и природных условиях изучалась рядом авторов (Tilton, Hart, 1963; Hart, 1964; Варшавская, 1966; Baadsgaard, van Breemen, 1970). Было показано, что при повышенных температурах минералы, богатые рубидием (биотит, мусковит, К-полевоы шпат) могут терять Sr^{87} . Существенным при этом является расстояние, на которое в тех или иных условиях перемещается радиогенный стронций.

Б. Д. Рейн и Д. Бленкинсон (Ryan, Blenkinsop, 1971), изучавшие граниты Южной Британии, обнаружили потерю Sr^{87} мусковитом, причем часть Sr^{87} , возможно, вообще уходила из породы. Расчет, приведенный авторами, дает возможность предположить перемещение по меньшей мере 0.05 мкг Sr^{87} /г породы.

Особая подвижность Sr^{87} приводит к тому, что радиогенный стронций из вмещающей породы мигрирует в секущую породу. Классическим примером такого случая является исследование М. А. Лэнфере и др. (Lanphere e. a., 1964). Была изучена дайка роговообманкового диорита, секущая очковый гнейс комплекса Уорлд Битер, Калифорния. Кажущийся возраст плагиоклаза и породы в целом для этой дайки оказался равным $59.1 \cdot 10^9$ и 31.4×10^9 лет соответственно, причем большая часть стронция связана с плагиоклазом. Отношения Sr^{87}/Sr^{86} в дайке несколько меньше, чем в очковом гнейсе, но достаточно велики (найденно 14% обогащения Sr^{87}), чтобы позволить авторам утверждать, что имела место миграция стронция на расстояние около 5 м.

Таким образом, анализируя причины повышения отношения Sr^{87}/Sr^{86} , следует учитывать возможное обогащение базальтовых магм радиогенным стронцием из окружающих пород путем диффузионных процессов или изотопного обмена.

Э.А. Гамильтон (Hamilton, 1963), изучая Скаергаардскую интрузию, Восточная Гренландия, столкнулся с высоким содержанием Sr^{87} [$(Sr^{87}/Sr^{86})_0 = 0.730$] в кислых гранофирах. В качестве наиболее вероятного объяснения автор называет контаминацию магмы радиогенным стронцием в результате диффузионных процессов.

Р.Д. Панкхерст (Pankhurst, 1969) при исследовании основных пород Северо-Восточной Шотландии получил повышенные значения $(Sr^{87}/Sr^{86})_0 = 0.712$. С точки зрения автора, наилучшим объяснением результатов является изотопный обмен стронция магмы с окружающими коровыми породами, в которых $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ изменяется от 0.716 до 0.730.

В упоминавшейся уже работе (Davies e. a., 1970), посвященной изучению изотопного состава стронция в интрузиях Южной Африки, высокие значения первичных отношений (Sr^{87}/Sr^{86}) в тех интрузиях, где Rb/Sr отношения низки (например, Бушвельд, табл. 2), авторы склонны приписать селективной диффузии Sr^{87} в расплав или изотопному обмену с источником, обогащенным радиогенным стронцием.

Накопление радиогенного стронция в дифференцированном пегматитовом очаге. Этот вопрос уже частично обсуждался нами при рассмотрении моделей образования базальтовых магм. Сам процесс магматической дифференциации еще не приводит к увеличению значения первичного отношения $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ в дифференциатах. Дифференциация может происходить в магме, уже обогащенной стронцием тем или другим способом, например в результате селективной контаминации легкоплавкими богатыми рубидием и, следовательно, радиогенным стронцием породами (Артемов, Ярошевский, 1965) или в результате диффузии Sr^{87} из окружающих пород (Pankhurst, 1969; Davies e. a., 1970). Дифференциаты из единого магматического очага будут иметь в момент своего образования одинаковое для всех единое значение $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$. Например, в работе К.С. Хейера и др. (Heier e. a., 1965), посвященной долеритам Тасмании, приводится анализ пород из интрузий Рэд Хилл и Грейт Лэйк, которые рассматриваются как дифференциаты единой магмы. Значение $(Sr^{87}/Sr^{86})_0$ для обеих интрузий, как и ожидалось, одинаково и равно 0.7115 ± 0.0007 .

После магматической дифференциации в различных частях очага (при отсутствии изотопного обмена между частями) будет накапливаться радиогенный стронций в зависимости от содержания в них рубидия. Отношение (Sr^{87}/Sr^{86}) в дифференциатах будет зависеть от характерного для каждого из них отношения и от „длительности пребывания магматических дифференциатов в очаге перед внедрением и кристаллизацией“ (Яценко, Варшавская, 1971).

Работа Р.Д. Дэвиса и др. (Davies e. a., 1970) позволяет проследить многие аспекты взаимосвязи истории дифференцированных комплексов и первичной распространенности радиогенного строн-

ция. Было изучено 5 расслоенных интрузивных комплексов, встречающихся в Южной Африке: Большая Дайка, Бушвельд, Лосберг, Узушвана и Тромпсбург. Авторы исследовали генетическую связь между кислыми и основными породами, используя значение первичного отношения ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$)₀. Если кислые и основные породы в каждом комплексе произошли из одной и той же магмы, тогда ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$)₀ для них должно быть равно. Из табл. 2 видно, что для интрузий Узушвана и Тромпсбург эти значения перекрываются в пределах точности определения.

Кислые же породы интрузии Бушвельд имеют слишком высокое значение ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$)₀, чтобы их можно было рассматривать как простые дифференциаты неконтаминированной основной магмы. Одно из возможных объяснений состоит в том, что кислые дифференциаты были изотопно изолированы за некоторое время до их интрузии. Магма, из которой они образовались, должна была бы иметь отношения $\text{Rb}/\text{Sr} = 5.8$ и ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$)₀ = 0.7065 и существовать до консолидации в течение 50 млн лет, при этом к моменту излияния магмы значение ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$)₀ достигло бы величины 0.7153. Так как основные породы комплекса Бушвельд, возможно, несколько старше кислых, это объяснение кажется весьма вероятным, хотя не исключено, что различие первичных изотопных отношений стронция в основных и кислых породах является следствием их некогенетичности.

Резюмируя основные моменты связи ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$)₀ с процессом эволюции дифференцированных магматических очагов, следует подчеркнуть следующие положения: 1) собственно процесс магматической дифференциации еще не ведет к увеличению первичной распространенности ^{87}Sr в дифференциатах; 2) коагматичные породы, образованные дифференциатами магматического очага, существовавшего в течение небольшого промежутка времени, будут иметь одинаковое значение ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$)₀ даже при различном содержании рубидия; 3) величина ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$)₀ для коагматичных интрузий, внедрившихся и закристаллизовавшихся в разное время, будет зависеть от Rb/Sr отношения в них и от времени, прошедшего с момента дифференциации до момента кристаллизации.

Как видно из приведенного обзора, изотопный состав стронция отражает сложные пути зарождения и эволюции базальтовых магм. Исследователю приходится учитывать всю совокупность процессов, приводящих к изменению распространенности ^{87}Sr , а также те ограничения, которые накладывают на трактовку полученных результатов геологические, петрологические и геофизические данные.

- Артемюв Ю.М., Ярошевский А.А. Возможность интерпретации изотопного состава стронция пород в качестве критерия процесса дифференциации и его длительности. - *Геохимия*, 1965, № 9, с. 1101.
- Варшавская Э.С. Первичный изотопный состав стронция и его значение в геохронологии. Автореф. канд. дис. Радиев. ин-т им. В.Г. Хлопина. Л., 1966.
- Харт С.Р. Геохимия изотопов при корово-мантийных процессах. - В кн.: Земная кора и верх. мантия. М., "Мир", 1972, с. 50.
- Яценко М.Л., Варшавская Э.С. Краткий обзор применения изотопов стронция и свинца в геологии. Л., "Наука", 1971.
- Armstrong R.L. A model for the evolution of strontium and lead isotopes in a dynamic earth. - *Rev. Geophys.*, 1968, vol. 6, N 2, p. 175.
- Baadsgaard H., O. van Breemen. Thermally-induced migration of Rb and Sr in an adamellite. - *Eclogae geol. Helv.* 1970, vol. 63, N 1, p. 31.
- Compston W., McDougall J., Heier K.S. Geochemical comparison of the Mesozoic basaltic rocks of Antarctica, South Africa, South America, and Tasmania. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, vol. 32, N 2, p. 129.
- Davies R.D., Allsopp H.L., Erlank A.J., Manton W.I. Sr isotopic studies on various layered mafic intrusions in Southern Africa. - *Geol. Soc. South Africa, Spec. Publ.*, 1970, p. 576.
- Faure G., Hurley P.M. The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalts. Application to the origin of igneous rocks. - *J. Petrol.*, 1963, vol. 4, N 1, p. 31.
- Gast P.W., Tilton G.R., Hedge C.E. Isotopic composition of lead and strontium from Ascension and Gough Island. - *Sci.*, 1964, vol. 145, N 3637, p. 1181.
- Green D.H., Ringwood A.E. The genesis of basaltic magmas. - *Contr. Mineral. and Petrol.*, 1967, vol. 15, N 2, p. 103.
- Green D.H., Ringwood A.E. The origin of basaltic magmas. - In: *The earth's crust and upper mantle*. Ed. by P.J. Hart, 1969. 490 p.
- Hamilton E.I. The isotopic composition of strontium in the Skaergaard intrusion, East Greenland. - *J. Petrol.*, 1963, vol. 4, N 3, p. 383.

- Hart S.R., The petrology and isotopic-mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. - *J. Geol.*, 1964, vol. 72, N 5, p. 493.
- Hart S.R., Brooks C. Rb-Sr mantle evolution model. - *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1970, vol. 68, p. 426.
- Hedge C.E., Noble D.C. Upper Cenozoic basalts with high Sr^{87}/Sr^{86} and Sr/Rb ratios, Southern Great Basin, Western United States. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1971, vol. 82, N 12, p. 3503.
- Hedge C.E., Walthall F.D. Radiogenic strontium-87 as an index of geologic processes. - *Sci.*, 1963, vol. 140, N 3572, p. 1214.
- Heier K.S. Rubidium-strontium and strontium-87-strontium-86 ratios in deep crustal material. , *Nature*, 1964, vol. 202, N 4931, p. 477.
- Heier K.S., Compston W., McDougall J. Thorium and uranium concentrations and the isotopic composition of strontium in the differentiated Tasmanian dolerites. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1965, vol. 29, N 6, p. 643.
- Hurley P.M., Fairbairn H.W., Pinson W.H. Rb-Sr isotopic evidence in the origin of potassium-rich lavas of Western Italy. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1966, vol. 1, N 5, p. 301.
- Lanphere M.A., Wasserburg G.J., Albee A.L., Tilton G.R. Redistribution of strontium and rubidium isotopes during metamorphism, World Beater complex, Panamint Range, California. - In: *Isotopic and Cosmic Chemistry*. Amsterdam, 1964, p. 269.
- Leeman W.P. The isotopic composition of strontium in Late Cenozoic basalts from the Basin-Range province, Western United States. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, vol. 34, N 8, p. 857.
- Leeman W.P., Manton W.I. Strontium isotopic composition of basaltic lavas from the Snake River Plain, Southern Idaho. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 11, N 5, p. 420.
- Pankhurst P.J. Strontium isotope studies related to petrogenesis in the Caledonian basic igneous province of N. E. Scotland. - *J. Petrol.*, 1969, vol. 10, N 1, p. 115.
- Peterman Z.E., Hedge C.E. Related strontium isotopic and chemical variations in oceanic basalts. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1971, vol. 82, N 2, p. 493.

- Ryan B.D., Blenkinsop J. Geology and geochronology of the Hellroaring Creek stock, British Columbia. - Can. J. Earth Sci., 1971, vol. 8, N 1, p. 85.
- Summerhayes C.P. A geochronological and strontium isotope study on the Garabal Hill-Glen Fyne igneous complex, Scotland. - Geol. Mag., 1966, vol. 103, N 2, p. 153.
- Tatsumoto M., Hedge C.E., Engel A.E.J. Potassium, rubidium, strontium, thorium, uranium, and the ratio of strontium-87 to strontium-86 in ocean tholeiitic basalt. - Sci., 1965, vol. 150, N 3698, p. 886.
- Tilton G.R., Hart S.R. Geochronology. - Sci., 1963, vol. 140, N 3565, p. 357.

И.Н. Крылов, С.Б. Лобач-Жученко

О ПОВЕДЕНИИ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ
ПРИ ПРОЦЕССАХ РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА
И УЛЬТРАМЕТАМОРФИЗМА

Вопрос о влиянии метаморфических и ультраметаморфических процессов на поведение рубидия и стронция имеет важное значение не только для решения петрологических задач, учет такого влияния способствует более правильной интерпретации данных Rb - SR метода определения возраста пород.

Объекты для исследования были выбраны таким образом, чтобы охватить главные геологические типы метаморфических процессов. Для изучения поведения элементов при прогрессивном региональном метаморфизме были выбраны два района: Северное Приладожье, для которого характерен метаморфизм в условиях низкого давления, и Северо-Байкальское нагорье, где метаморфизм бодайбинской серии имел место в условиях умеренных давлений. В обоих районах была использована сходная система отбора проб. В Северном Приладожье было проведено площадное опробование по сетке 2 x 2 км с отбором образцов с исходным весом 100-500 г. Затем равные отквартованные части образцов пород близкого состава (отдельно для гнейсов, гранитов, амфиболитов) были объединены в средние пробы, использованные для анализа (Лобач-Жученко и др.,

1972). Аналогичная методика была применена для отбора проб в Северо-Байкальском нагорье (Хильтова и др., 1969).

Геохимия рублидия и стронция при высокотемпературном диафторезе рассмотрена на примере полиметаморфических комплексов Юго-Западного Прибайкалья, кольской и беломорской серий Балтийского щита. Во всех трех районах на породы, метаморфизованные первоначально в условиях гранулитовой фации, накладывается более поздний метаморфизм в условиях высокотемпературной амфиболитовой фации.

Пробы для характеристики пород кольской серии были собраны двумя способами. Первый метод — площадное опробование — аналогичен способу, использованному в Приладожье. Этот метод дает возможность рассчитать средние содержания как средневзвешенные и подойти к рассмотрению баланса вещества для всей опробованной площади. В то же время, поскольку породы раннего гранулитового метаморфизма не занимают четко изолированных площадей и, кроме того, часть образцов имеет неравновесные минеральные ассоциации, была использована и методика частных проб, для которых характерны устойчивые ассоциации минералов. Для них рассчитывались средние как среднеарифметические, что позволяло судить о тенденциях в поведении данных элементов.

Для Юго-Западного Прибайкалья использованы большие пробы (с исходным весом 5–10 кг), которые характеризуют основные разновидности развитых здесь пород. Хорошая обнаженность района позволила оценить количественные соотношения главных типов пород (Крылов, 1972), что дало возможность также рассчитать баланс рублидия и стронция при диафторезе.

Для района Беломорья были использованы пробы, собранные для определения возраста $Rb - Sr$ методом И. М. Гороховым, О. И. Володичевым и В. Л. Дуком. Эти пробы, также как и в Прибайкалье, являются типичными представителями развитых здесь комплексов пород.

Для целей настоящей работы было выполнено около 500 количественных определений содержаний рублидия и стронция. Определения количеств рублидия и стронция выполнены рентгеноспектральным методом по методике, используемой в $Rb - Sr$ геохронологии (Крылов, настоящий сборник, с. 207). Здесь лишь следует отметить, что произведенная оценка результатов определений по этой методике указывает на расхождение их с результатами масс-спектрометрических измерений в среднем на 5.5% при воспроизводимости 2–7%. Чувствительность используемой аппаратуры позволяет определять содержания большие, чем 5–10 г/т (Крылов, Горохов, 1972).

При сравнении содержаний элементов или величин их отношений заключение делается на основании проверки значимости различий по t -критерию. В ряде случаев такое сравнение было затруднено из-за большой разницы в величинах дисперсий сравниваемых

Таблица 1

Содержание K, Rb, Ca, Sr в средних пробах гнейсов и сланцев разных зон метаморфизма ладожской серии

Номер пробы	Зона метаморфизма	K, вес. %	Rb, г/г	K/Rb	Ca, вес. %	Sr, г/г	Ca/Sr	Rb/Sr	Число частных проб
XУ-1	До изограны граната . . .	2.24	136	165	0.82	166	49	0.819	29
XУ1-1	Между изогранами граната и силлиманита . . .	2.49	137	182	1.18	159	74	0.862	95
XУ11-1	Между изограной силлиманита и гранлцей ультраметаморфизма . . .	2.76	149	185	0.79	149	53	1.000	19

средних значений. Если отношение дисперсий сравниваемых величин не удовлетворяет критерию Фишера при 1%-ном уровне значимости, заключение о различии или равенстве величин не делается.

Авторы выражают свою признательность за предоставленные для анализа пробы И.М. Горохову и В.Я. Хильтовой.

Поведение рубидия и стронция при прогрессивном метаморфизме.
Вопрос о поведении K, Rb, Ca и Sr при прогрессивном метаморфизме низких давлений рассматривается на примере Северного Приладожья. Для этого района характерна метаморфическая зональность и широкое развитие процессов ультраметаморфизма (Судовиков, 1954; Судовиков и др., 1970; Великославинский, 1972). Содержание Rb и Sr определялось для средних проб, полученных методом площадного опробования наиболее распространенных пород ладожской формации - гнейсов и сланцев. Результаты исследования поведения петрогенных элементов были изложены ранее (Лобач-Жученко и др., 1972). Результаты определения Rb и Sr приведены в табл. 1, где также даны содержания K и Ca, заимствованные из той же работы.

Таблица 2

Содержание K, Rb, Ca и Sr в средних пробах пород зоны ультраметаморфизма ладожской серии

Номер пробы	Порода	K, вес. %	Rb, г/т	K/Rb	Ca, вес. %	Sr, г/т	Ca/Sr	Rb/Sr	Число частных проб
XVIII-4	Сланцы, гнейсы	2.07	113	184	2.31	325	71	0.348	52
XVIII-1	Граниты	3.32	109	305	2.30	331	69	0.329	32
XVIII-2	Гранодиориты и диориты	1.87	78	240	3.32	574	58	0.136	33
XVIII-3	Мигматиты	2.39	112	213	1.74	295	59	0.380	59
XVIII-5	Амфиболиты	1.43	67	215	6.00	393	153	0.170	14

Как видно из приведенных данных, содержание K и Rb, а тем самым и значения K/Rb отношений не меняются при изменении степени метаморфизма и при переходе в зону ультраметаморфизма. Несколько иная картина имеет место для стронция. Содержание стронция не меняется для разных зон метаморфизма пород (табл. 1). В зоне ультраметаморфизма содержание стронция резко возрастает. Повышенные содержания стронция характерны не только для группы гнейсов-сланцы, но и для всех других пород этой зоны: гранитов, гранодиоритов, мигматитов и амфиболитов (табл. 2). Это обстоятельство свидетельствует против возможности обогащения группы гнейсов-сланцев стронцием путем метаморфической дифференциации при ультраметаморфизме. Аналогично ведет себя и кальций. Для объяснения повышенного содержания CaO в зоне ультраметаморфизма было высказано предположение (Лобач-Жученко и др., 1972), что оно связано с первичнофациальным изменением состава пород. Подтверждением этому служит соответствующее уменьшение отношения $Al_2O_3 : SiO_2$. Отсутствие закономерных изменений в Ca/Sr отношении в рассматриваемом случае позволяет предполагать, что и увеличение содержания

Таблица 3

Содержание K, Rb, Sr, Ca в средних пробах филлитов разных зон метаморфизма бодайбинской серии Северо-Байкальского нагорья

Номер пробы	Зона метаморфизма	K, вес. %	Rb, г/т	K/Rb	Ca, вес. %	Sr, г/т	Ca/Sr	Rb/Sr	Число частных проб
II	Фация зеленых сланцев (до изограды биотита)	2.06	118	175	0.68	89	76	1.326	22
III	Подзона биотита (до изограды граната)	1.97	104	189	2.12	150	141	0.693	22
У	Амфиболитовая фация, зона узловатых сланцев	2.24	110	204	1.42	118	120	0.932	22
У1	Амфиболитовая фация вблизи границы с зоной ультраметаморфизма	2.27	110	206	2.33	130	179	0.846	22

стронция в зоне ультраметаморфизма связано с первичной фациальной неоднородностью пород.

Объектом для изучения поведения Rb и Sr при прогрессивном региональном метаморфизме умеренных давлений были филлиты бодайбинской серии Байкальского нагорья. Химизм пород был изучен ранее с целью выяснения изменения содержаний петрогенных элементов при зональном метаморфизме (Хильтова и др., 1969). Номера проб в табл. 3 соответствуют номерам табл. 1 указанной работы. Для этого района охарактеризованы филлиты, находящиеся в зоне зеленосланцевого метаморфизма (проба II), эпидот-амфиболитовой (проба III), низкотемпературной амфиболитовой (проба У) и высокотемпературной амфиболитовой фаций (проба У1). Как видно из табл. 3, содержание K и Rb практически постоянно во всех зонах. Количество Ca и Sr в разных зонах меняется, но прямой зависимости между содержаниями кальция и стронция и степенью метаморфизма не устанавливается. Присутствие карбонатных пород в разрезе бодайбинской серии в переслаивании с филлитами позволяет объяснить эти вариации примесью в анализированных пробах карбонатного материала.

Сравнение содержаний рассматриваемых элементов в филлитах бодайбинской серии со сланцами-гнейсами ладожской серии позволяет говорить о близости K/Rb и Rb/Sr отношений. В то же время содержание Ca в породах ладожской серии несколько ниже, чем в филлитах Байкальского нагорья, и соответственно выше Ca/Sr отношение.

Поведение рублидия и стронция при высокотемпературном диафторезе. Юго-Западное Прибайкалье сложено породами шарыжалгайской серии, неоднократно деформированной и метаморфизованной. Наиболее ранний этап метаморфизма протекал в условиях гранулитовой фации низких давлений. Породы гранулитовой фации представлены двупироксеновыми кристаллическими сланцами, пироксеновыми и биотит-гранатовыми гнейсами, чарнокитами. Во время последующего высокотемпературного диафтореза, проходившего в условиях амфиболитовой фации, эти породы были преобразованы в амфиболиты, биотитовые гнейсы, граниты. Одновременно с диафторезом в породах был проявлен ультраметаморфизм, приведший к возникновению многочисленных зон гранитизации и мигматизации. Более подробно геология и петрология этого района рассмотрена ранее (Крылов, 1970, 1972).

В табл. 4 приведены средние значения содержаний K, Rb, Ca и Sr. Всего было отобрано 40 проб пород гранулитовой фации и 14 проб амфиболитовой фации. Приведенные аналитические данные позволяют сделать следующие заключения. 1. Породы основного состава амфиболитовой и гранулитовой фации отличаются весьма низким содержанием рублидия (во всех анализированных пробах меньше 5 г/т). Это значение ниже, чем среднее содержание рублидия в

Таблица 4

Средние содержания К, Rb, Ca и Sr в породах гранулитовой и

Группа пород	Фа- ция	К			Rb			K/Rb	
		\bar{x} , вес. %	n	S^2	\bar{x} , г/т	n	S^2	\bar{x}	S^2
Породы основного состава	Г	0.43	9	0.07	<5	-	-	-	-
	А	0.60	2	-	<5	-	-	-	-
Гнейсы	Г	1.59	11	0.52	46	17	1132	483	27418
	А	2.84			5			0.18	134
Гранитоиды	Г	2.05	8	0.78	49	9	1049	553	160443
	А	3.32			7			3.96	125
Комплекс пород в целом	Г	1.22	-	-	40	-	-	-	-
	А	2.63	-	-	104	-	-	-	-

Примечания. 1. Фигурной скобкой соединены значимо различающиеся

Таблица 5

Средние содержания К, Rb, Ca и Sr в частных пробах пород

Группа пород, фашия	К			Rb			K/Rb					
	\bar{x} , вес. %	S^2	n	\bar{x} , г/т	S^2	n	\bar{x}	S^2				
Гранулитовая												
Основные кристалличе- ские сланцы	-	-	-	8	-	2	-	-				
Гнейсы	1.32	0.32	4	70	1116	8	262	19690				
Чернокиты				11					25	4	-	-
Амфиболитовая												
Гнейсы (диафториты по гранулитам) . . .	2.13	0.22	7	88	1371	11	196	2627				
Граниты I группы . . .				117					3598	5	-	-
" II группы . . .				108					1616	8	-	-

амфиболитовой фашии Юго-Западного Прибайкалья

\bar{x} , вес. %	Ca		\bar{x} , г/т	Sr		Ca/Sr		Rb/Sr	
	n	S^2		n	S^2	\bar{x}	S^2	\bar{x}	S^2
7.71	9	1.31	172	13	2787	508	82074	-	-
6.42	2	-	118	2	-	563	-	-	-
2.26	11	0.43	322	17	11371	81	928	0.175	0.02
1.71	5	0.25	236						
3.17	8	0.74	468	9	36471	76	141	0.166	0.02
1.67			7						
4.61	-	-	292	-	-	158	-	0.137	-
2.63	-	-	206	-	-	128	-	0.505	-

величины. 2. Г - гранулитовая, А - амфиболитовая фашия.

гранулитовой и амфиболитовой фашии кольской серии

\bar{x} , вес. %	Ca		\bar{x} , г/т	Sr		Ca/Sr		Rb/Sr		
	S^2	n		S^2	n	\bar{x}	S^2	\bar{x}	S^2	
-	-	-	99	-	2	-	-	0.066	-	
1.62	0.01	4	259	3897	8	69	214	0.285	0.029	
-			112	186	4			-	0.103	0.003
-			-	-	-			-	-	-
1.25	0.12	7	378	41681	11	40	191	0.307	0.044	
-			296	70189	5			-	0.565	0.150
-			570	161596	8			-	0.341	0.117

базальтах (Taylor, 1964). Характерно весьма высокое Ca/Sr отношение. 2. Гнейсы гранулитовой фации также содержат мало рубидия (среднее содержание 46 г/т), чем существенно отличаются от гнейсов амфиболитовой фации (134 г/т). Значимые различия существуют также между содержанием K , Sr и Rb/Sr . 3. По содержанию рассматриваемых элементов гранитоиды гранулитовой фации (чарнокиты) весьма близки к гнейсам гранулитовой фации. Гранитоиды, образованные одновременно с диафторезом амфиболитовой фации, содержат больше рубидия и меньше кальция и стронция в сравнении с чарнокитами и близки по содержанию этих элементов к гнейсам амфиболитовой фации.

Для кольской серии Балтийского щита было выполнено две серии определений. Первая серия сделана для небольших проб (табл. 5), для которых по данным В.С. Байковой, в каждом отдельном случае оценена степень метаморфизма.

Пробы относятся к двум районам Кольского полуострова: к району пос. Киши и району нижнего течения р. Печенги. В первом районе породы гранулитовой фации являются преобладающими, во втором процессы диафтореза амфиболитовой фации развиты повсеместно, а породы гранулитовой фации сохраняются на отдельных участках или обнажениях.

Вторая серия определений относится к средним пробам (табл. 6). № 1-6 в табл. 6 отвечают породам гранулитовой фации метаморфизма, слагающим Кирикаванскую синклинальную структуру. Эти породы испытали воздействие более поздних деформаций и процессов метаморфизма в условиях амфиболитовой фации. Повторный метаморфизм в сравнении с другими участками этого района проявлен здесь слабо, благодаря чему повсеместно сохраняются минеральные ассоциации, отвечающие гранулитовой фации. В то же время, по данным В.Л. Дука, структуры, соответствующие деформациям периода гранулитового метаморфизма, сохраняются крайне редко. Преобладающие структуры этого района отвечают этапу деформаций периода высокотемпературного диафтореза амфиболитовой фации.

№ 7-11 в табл. 6 отвечают средним пробам пород, характеризующим состав кольской серии на всей изученной территории. По личному сообщению В.С. Байковой, они соответствуют породам, преимущественно метаморфизованным в условиях амфиболитовой фации. Использование средних проб для расчета средних содержаний K , Rb и Sr во всем объеме пород позволяет судить об их поведении при процессах диафтореза в системе в целом.

Рассмотрение данных табл. 5 показывает следующее.

1. Основные породы гранулитовой фации характеризуются, как и в Прибайкалье низким содержанием рубидия (8 г/т), что типично для основных кристаллических сланцев и других районов. Столь же низкое значение среднего содержания рубидия получено и для чарнокитов.

Таблица 6

Содержания К, Rb и Sr в средних пробах пород гранулитовой и амфиболитовой фаций кольской серии

№ пп.	Номер пробы	Порода	К, вес. %	Rb, г/т	K/Rb	Sr, г/т	Rb/Sr	Число частных проб
Породы гранулитовой фации диафторированные								
1	IIД	Биотит-диопсидовый сланец	0.69	68	102	482	0.141	5
2	IIЕ	Амфиболит	0.42	-	-	114	-	10
	\bar{x}		0.56	35	102	298	0.141	
3	IIБ	Биотит-кордиеритовый гнейс	1.43	78	183	242	0.322	6
4	IIВ	Гранат-биотитовый гнейс . . .	1.73	72	241	236	0.305	10
8	IIIГ	Биотит-гранат-кордиеритовый гнейс	1.99	101	197	268	0.377	10
	\bar{x}		1.72	84	207	249	0.335	
6	IIА	Биотитовый гнейс	2.30	84	273	333	0.252	5
		Комплекс пород в целом . . .	1.1	66	-	263	-	

Таблица 6 (продолжение)

№ пп.	Номер пробы	Порода	K, вес. %	Rb, г/т	K/Rb	Sr, г/т	Rb/Sr	Число частных проб
Породы амфиболитовой фации, образованные по породам гранулитовой фации								
7	У1Г	Амфиболит	1.64	65	252	337	0.193	2
8	У1А	Биотитовый гнейс	2.30	94	245	541	0.174	12
9	У1Б	То же	3.39	139	244	385	0.361	14
	\bar{x}		2.85	117	245	463	0.268	
10	У1К	Биотит-гранатовый гнейс . .	2.69	123	219	234	0.526	7
11	У1Л	То же	2.13	82	260	228	0.360	15
	\bar{x}		2.41	103	240	231	0.443	
		Комплекс пород в целом . .	3.39	99	-	438	-	

Средние содержания Rb и Sr в породах беломорского комплекса

Порода	Rb		Sr		Rb/Sr		Число определений
	\bar{x} , г/т	s^2	\bar{x} , г/т	s^2	\bar{x} , г/т	s^2	
Гнейсы гранулитовой фации	61	202	201	1609	0.322	0.009	10
Гнейсы амфиболитовой фации	86	361	332	7879	0.307	0.435	10
Граниты I группы	31	256	340	21732	0.098	0.003	10
II группы	101	1555	218	8307	0.468	0.038	9
III группы	136	983	209	2932	0.689	0.051	8

2. Гранат-биотитовые гнейсы гранулитовой фации содержат 70 г/т рубидия и имеют K/Rb отношение, равное 262, что меньше такового в аналогичных по составу породах Прибайкалья. По содержанию стронция и Ca/Sr отношению гнейсы этих двух регионов близки между собой.

3. Среднее содержание рубидия в гнейсах амфиболитовой фации 88 г/т, что ниже среднего содержания рубидия в гнейсах Прибайкалья (134 г/т). K/Rb отношение в обеих группах пород равно и близко к 200. Содержание стронция в гнейсах кольской серии довольно высокое - 378 г/т. Ca/Sr отношение выше, чем в аналогичных породах Прибайкалья.

4. При диафорезе гнейсов гранулитовой фации имеет место увеличение содержания K, уменьшение содержания Ca и Ca/Sr отношения.

Результаты по средним пробам и комплексам пород в целом (табл. 6) указывают на увеличение содержаний K, Rb и Sr.

Район Беломорья, для которого было сделано пять серий определений (табл. 7), также представляет собой область полиметаморфизма (Стенарь, Володичев, 1970), Согласно исследованиям О.И. Володичева, породы беломорской серии испытали ранний гранулитовый этап метаморфизма, на который позднее неоднократно накладывался метаморфизм условий амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций.

Таблица 8

K/Rb отношения в метаморфических породах

K/Rb	307	231	505	231	629	297	327*	211*
Фашиа метамор- физма	Гранул.	Амфибол.	Гранул.	Амфибол.	Гранул.	Амфибол.	Гранул.	Амфибол.
Литературный источник	(Whitney, 1969)		(Sighinolfi, 1969)		(Heier, Thore- sen, 1971)		(Lambert, Heier, 1968)	

Примечание. Значения рассчитаны как средние из величин K/Rb отношений для пород с содержанием SiO_2 от 55 до 70% (Lambert, Heier, 1968).

Процессы метаморфизма сопровождались складчатостью и гранитообразованием. В настоящее время еще нет безусловных данных о корреляции во времени этапов метаморфизма и групп гранитоидов. По данным И. О. Володичева, выделяемые им три группы гранитов разновозрастны, но отвечают различным этапам диафтореза амфиболитовой фации метаморфизма. Рассмотрение результатов, приведенных в табл. 7, показывает следующее.

1. Содержание рубидия (61 г/т) в гнейсах гранулитовой фации беломорской серии близко к таковому в аналогичных породах кольской серии (70 г/т, табл. 5 и 84 г/т, табл. 6), тогда как содержание стронция (201 г/т) несколько ниже (соответственно 259 и 291 г/т).

2. Содержание рубидия (86 г/т) в гнейсах амфиболитовой фации беломорской серии близко к содержанию в кольской серии (88 г/т, табл. 5) и существенно ниже, чем в гнейсах амфиболитовой фации Прибайкалья (134 г/т, табл. 4). Содержание стронция в гнейсах беломорской серии (332 г/т) выше, чем в шарыжалгайской серии в Прибайкалье (236 г/т, табл. 4). Диафторированные гнейсы беломорской

и кольской серий не различаются по Rb/Str отношению, в то время как в гнейсах Прибайкалья Rb/Str отношение значительно выше.

3. Диафторез амфиболитовой фации сопровождается увеличением содержания рубидия и стронция при сохранении близких Rb/Str отношений.

4. Для гранитов Беломорья устанавливаются различия содержания рубидия и стронция между гранитами I и II-III групп, тогда как граниты II и III групп по содержанию этих элементов не различаются.

Все изложенное позволяет сделать следующие выводы.

1. Прогрессивный региональный метаморфизм в изученных областях развития метаморфической зональности от зеленосланцевой фации до высокотемпературных частей амфиболитовой фации и ультраметаморфизма не сопровождается изменением содержаний анализированных элементов, т.е. протекает в условиях закрытой по отношению к этим элементам системы. Следует подчеркнуть, что используемая методика площадного опробования делает этот вывод достаточно убедительным. К аналогичному выводу для серии сланцы-сланцевые сланцы-силлиманитовые сланцы для ряда элементов, в том числе и стронция, пришел Д. Шоу (Shaw, 1954). А. Лонка (Lonka, 1967) исследовал поведение ряда редких элементов в филлитах Финляндии разных ступеней метаморфизма и также пришел к выводу об отсутствии влияния метаморфизма на содержание изученных элементов, в том числе и рубидия.

2. Диафторез амфиболитовой фации пород, метаморфизованных ранее в условиях гранулитовой фации, во всех трех рассмотренных районах сопровождается увеличением содержания Rb , а в Прибайкалье и на Кольском полуострове и K , т.е. имеет место в условиях открытой системы по отношению к этим элементам.

Поведение стронция различно: в Прибайкалье его содержание в диафторированных породах уменьшается, на Кольском полуострове и в Беломорье увеличивается. Объяснение этого явления требует дополнительных данных.

3. Величина K/Rb отношения в породах гранулитовой фации кольской серии существенно ниже, чем в Прибайкалье и других районах развития пород гранулитовой фации (табл. 8). Это устанавливается как для частных (табл. 5), так и для средних проб (табл. 6). Средние содержания калия в породах кольской и шарыжалгайской серии близки, что позволяет предполагать, что понижение отношения в породах кольской серии связано с более высоким содержанием рубидия, хотя проверка по t -критерию значимых различий в содержании рубидия в этих двух районах не выявила. Таким образом, породы, сохраняющие минеральные ассоциации (в том числе и составы минералов), отвечающие гранулитовой фации, но находящиеся в областях регионального диафтореза и структурной переработки, характеризуются понижением K/Rb отношения, что, по-видимому,

является результатом привноса рудидия на самых начальных стадиях диафтореза. Этот вывод имеет большое значение для Rb-Sr геохронологии пород гранулитовой фации, поскольку показывает, что одни петрографические данные о сохранении минеральных ассоциаций гранулитовой фации не являются гарантией отсутствия наложенных процессов.

Литература

- Великославинский Д.А. Сравнительная характеристика метаморфизма умеренных и низких давлений. Л., „Наука“, 1972.
- Крылов И.Н. Структурный контроль процессов гранитообразования в архейском комплексе Юго-Западного Прибайкалья. В кн.: Регион. метаморфизм и метаморфоген. рудообразование. Л., „Наука“, 1970.
- Крылов И.Н. Высокотемпературный диафторез. - В кн.: Эволюция вещества при ультраметаморфизме (на примере докембрия Вост. Сибири). Л., „Наука“, 1972.
- Крылов И.Н., Горохов И.М. Опыт применения рентгеноспектрального метода в Rb-Sr геохронологии. Тезисы в кн.: Состояние методов исследования в обл. абс. геохронологии. М., 1972.
- Лобач-Жученко С.Б.; Чекулаев В.П., Афанасьева Л.И. Химический состав ладожской формации Балтийского щита и вопрос о балансе вещества при процессах метаморфизма и ультраметаморфизма. - Геохимия, 1972, № 3, с. 355-362.
- Стенарь М.М., Володичев О.И. К вопросу о реликтовой гранулитовой фации регионального метаморфизма в Западном Беломорье. - В кн.: Регион. метаморфизм и метаморфоген. рудообразование. Л., „Наука“, 1970.
- Судовиков Н.Г. Тектоника, метаморфизм, мигматизация и гранитизация пород ладожской формации. - Труды ЛАГЕД АН СССР, 1954, вып. 4.
- Судовиков Н.Г.; Глебовицкий В.А., Сергеев А.С., Петров В.П., Харитонов А.Л. Геологическое развитие глубинных зон подвижных поясов (Северное Приладожье). Л., „Наука“, 1970.
- Хильтова В.Я., Савельев А.А., Шулешко И.К. Петрохимия филлитов в разных зонах метаморфизма (Северо-Байкальское нагорье). Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 1, с. 205-208.

- Heier K.S., Thoresen K. Geochemistry of high grade metamorphic rocks, Lofoten-Vesteralen, North Norway. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1971, vol. 35, N 1, p. 89-99.
- Lambert I.B., Heier K.S. Chemical investigations of deep-seated rocks in the Australian shield. - *Lithos.*, 1968, vol. 1, N 1, p. 30-53.
- Lonka A. Trace-elements in the Finish Precambrian phyllites as indicators of salinity at the time of sedimentation. - *Bull. Commiss. geol., Finlande*, 1967, N 228.
- Shaw D. Trace elements in pelitic rocks. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, vol. 65, p. 1151.
- Sighinolfi G.P. K-Rb ratio in high grade metamorphism: a confirmation of the hypothesis of a continental crustal evolution. - *Contrib. Mineral Petrol.*, 1969, vol. 21, N 4, p. 346-356.
- Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1964, vol. 28, N 8, p. 1273-1285.
- Whitney P.R. Variations of the K/Rb ratio in migmatite paragneisses of the Northwest Adirondacks. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1969, vol. 33, N 10, p. 1203-1211.

И.Н. Крылов

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА
 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ
 В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Точность и надежность значений возраста, получаемых Rb-Sr изохронным методом, могут быть повышены, если имеется возможность выбора для масс-спектрометрических определений образцов с различными отношениями Rb/Sr и если известны весовые содержания рубидия и стронция. Первое обстоятельство - знание Rb/Sr отношений - позволяет выбрать для изотопного анализа образцы с наиболее различающимися отношениями. Второе - знание содержания рубидия и стронция - позволяет получить оптимальные изо-

топные отношения в смеси образца и индикатора при применении метода изотопного разбавления. Оба эти обстоятельства обусловили то, что в последние годы во многих геохронологических лабораториях предварительное определение рубидия, стронция и Rb/Sr отношения стало обязательным элементом анализа.

Наиболее подходящим методом предварительного определения содержаний рубидия и стронция является рентгеноспектральный метод. Достоинства этого метода состоят в следующем: 1) удовлетворительная точность; 2) чувствительность, позволяющая анализировать большую часть пород и минералов, используемых в $Rb-Sr$ геохронологии; 3) высокая производительность; 4) возможность использования исследуемой пробы в дальнейшей работе.

В настоящей статье излагаются результаты работы по оценке возможностей применения рентгеноспектральной установки ФРС-2.^x Установка укомплектована рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом. Измерения проводились при напряжении 45–50 кВ и анодном токе 50–60 мА. В качестве кристалла-анализатора применялся кварц. Работа велась в одноканальном режиме.

Для анализа использовались порошковые пробы с крупностью зерна меньше 200 меш. Пробы насыпались в кюветы диаметром 20 мм и затем вручную порошок уплотнялся.

Весовое содержание рубидия в пробе $[Rb]$ рассчитывалось по формуле

$$[Rb] = k (I_{л. Rb} - I_{ф. Rb}) \mu^{Rb}, \quad (1)$$

где k – коэффициент, постоянный для данного прибора и режима работы; $I_{л. Rb}$ – интенсивность аналитической линии λ_{α_1} рубидия; $I_{ф. Rb}$ – интенсивность фона под пиком рубидия; μ^{Rb} – массовый коэффициент поглощения для рубидия в данной пробе.

Величина k , постоянная для всех анализируемых проб, может быть определена путем измерения стандартов с известным содержанием определяемого элемента, т.е.

$$k = \frac{[Rb]_{ст}}{(I_{л. Rb} - I_{ф. Rb})_{ст} \mu^{Rb}_{ст}}. \quad (2)$$

Таким образом, весовое содержание элемента в образце $[Rb]_{об}$ может быть вычислено по формуле

^x Автор пользуется случаем выразить признательность научным сотрудникам ВСЕГЕИ В.А. Руднику, В.Н. Голорскому и О.И. Яворскому за содействие в проведении настоящей работы.

$$[Rb]_{обр} = [Rb]_{ст} \frac{(I_{л. Rb} - I_{ф. Rb})_{обр} \mu_{обр}^{Rb}}{(I_{л. Rb} - I_{ф. Rb})_{ст} \mu_{ст}^{Rb}} \quad (3)$$

Следовательно, для определения концентрации элемента необходимо прежде всего определить интенсивности аналитических линий элемента в стандарте и пробе. Для внесения поправки в интенсивность аналитической линии следует определить интенсивность фона. Оценка фона может быть произведена несколькими способами, поскольку необходимая точность определения фона зависит от содержания элемента. Если содержание элемента больше 100 г/г,

то для оценки фона может быть использована зависимость между величинами некогерентного рассеивания и интенсивности флюоресценции на линии λ_{α_1} рубидия веществ, практически не содержащих определяемых элементов. В качестве таких "нейтральных" веществ используют Fe_2O_3 , SiO_2 , H_3BO_3 и ряд других. Пример такой зависимости приведен на рис. 1.

Последующее измерение интенсивности некогерентного рассеивания анализируемых проб позволяет определить поправку на фон для каждой из них. В том случае, если содержание элемента меньше 100 г/г, предпочтительнее определение фона рядом с аналитической линией. Как было показано в ряде работ (Krogh, 1964; Doering, 1968, и др.), в этом случае наилучший результат получается при измерении фона по обе стороны от пика измеряемого элемента и усреднении результата. Точность измерения фона может быть повышена неоднократным повторением операций, что имеет большое значение при определении концентрации элемента вблизи порога чувствительности.

Далее необходимо ввести поправку на вещественный состав пробы и стандарта (величина μ). Самый надежный метод оценки — это расчет μ по химическому анализу пробы. В работе Г.У. Ферберна и П.М. Хёрли (Fairbairn, Hurley, 1971) приведены порядок такого расчета и данные по величинам μ для рубидия и стронция окислов всех породообразующих элементов. Но, очевидно, этот метод применим лишь к тем пробам, для которых известен химический состав, т.е. к очень ограниченному числу. Второй спо-

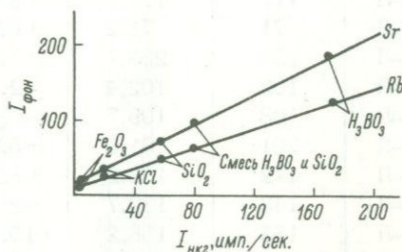


Рис. 1. Зависимость между интенсивностью некогерентного рассеивания и интенсивностью фона на линиях λ_{α_1} Rb и Sr.

Таблица 1

Содержания рубидия и стронция в стандартах, мкг/г

Номер пробы	Рубидий			Стронций		
	Рентгеноспектральный метод	Метод изотопного разбавления	Разница, %	Рентгеноспектральный метод	Метод изотопного разбавления	Разница, %
2-Л	117	113.1	+3.4	258	253.8	+1.7
4-Л	71	71.2	+0.3	238	240.0	-0.8
5-Л	250	233.7	+7.0	113	122.1	-7.5
12-Л	100	102.4	-2.3	194	194.2	+0.1
15-Л	188	199.7	-5.9	122	117.4	+3.9
16-Л	201	191.0	+5.2	132	142.0	-7.0
17-Л	172	158.2	+8.7	140	135.9	+3.0
19-Л	143	139.7	+2.4	206	215.2	-4.3
23-Л	183	158.2	+15.7	198	229.5	-13.7
43-Л	124	135.3	-8.4	179	176.8	+1.2
47-Л	67	69.2	-3.2	271	267.8	+1.2
53-Л	184	173.7	+5.9	316	305.2	+3.5
55-Л	292	311.8	-6.4	127	132.6	-4.2
56-Л	231	216.5	+6.7	129	124.5	+3.6
64-Л	129	128.2	+0.6	166	167.5	-0.9
69-Л	126	130.8	-3.4	555	544.8	+1.9
72-Л	68	75.0	-9.3	492	577.2	-14.8
76-Л	106	106.4	-0.4	1632	1854.0	-12.0
199-Л	203	221.5	-8.4	642	648.3	-1.0
			5.5			4.5

соб оценки μ основан на существовании обратно пропорциональной зависимости между μ и величиной фона (Krogh, 1964; Fairbairn, Hurley, 1971). В этом случае в формуле (3) вместо отношения $\frac{\mu_{\text{обР}}^{\text{Rb}}}{\mu_{\text{ст}}^{\text{Rb}}}$ берется отношение $\frac{I_{\text{ф. Rb ст}}}{I_{\text{ф. Rb обР}}}$. Именно этот способ наиболее широко применялся в настоящей работе. Достоинством этого способа является отсутствие необходимости производить какие-либо дополнительные измерения. По третьему способу оценка μ производится по величине интенсивности некогерентного рассеивания излучения данной пробой. В этом случае

Таблица 2

Rb/Sr отношения в стандартах

Номер пробы	Метод изотопного разбавления	Рентгено-спектральный метод	Разность, %
2-Л	0.446	0.498	+11.7
4-Л	0.297	0.323	+8.8
5-Л	1.912	1.975	+3.2
12-Л	0.527	0.547	+3.8
15-Л	1.700	1.650	-2.9
16-Л	1.345	1.428	+6.2
17-Л	1.164	1.175	+0.9
19-Л	0.649	0.708	+9.1
23-Л	0.689	0.701	+1.7
43-Л	0.765	0.745	-2.6
47-Л	0.258	0.261	+1.2
53-Л	0.569	0.567	-1.4
55-Л	2.351	2.264	-3.7
56-Л	1.739	1.723	-0.9
64-Л	0.765	0.740	-3.3
69-Л	0.240	0.230	-4.2
72-Л	0.130	0.138	+6.8
76-Л	0.057	0.059	+3.5
199-Л	0.42	0.330	-3.5
			4.1

Таблица 3

Воспроизводимость результатов измерений

Измеряемая величина	Количество измерений	Время измерений	$x \pm \sigma$	ν , %
Rb/Sr	7	5 час.	0.236 ± 0.013	5.5
Rb/Sr	50	2 мес.	0.219 ± 0.015	6.8
Rb/Sr	7	5 час.	0.302 ± 0.017	5.6
K } $\left(\frac{[Rb/Sr]}{I_{Rb}/I_{Sr}} \right)$	15	5 час.	1.28 ± 0.09	7.0
	6	3 час.	1.46 ± 0.10	6.8
	6	3 час.	1.36 ± 0.08	5.5
K } $\frac{Sr}{Sr}$	30	2.5 час.	0.179 ± 0.004	2.2

$$[Rb] = \lambda \frac{I_{л. Rb} - I_{ф. Rb}}{I_{НКГ}}; \quad \lambda = [Rb]_{ст} \frac{I_{НКГ}^{ст}}{(I_{л. Rb} - I_{ф. Rb})_{ст}}. \quad (4)$$

Величина μ определяется путем периодического измерения одного или нескольких стандартов. Ограничением этого способа является необходимость использования рентгеновских трубок с молибденовым анодом, что не всегда возможно.

Существует также метод прямого измерения (Norrish, Chappell, 1967), который может найти применение только при весьма тщательных и точных определениях, поскольку требует большой затраты времени.

В табл. 1 приведены результаты определения содержания рубидия и стронция в пробах, ранее анализированных масс-спектрометрически (Gorokhov *et al.*, 1970). Как видно из приведенных данных, среднее отклонение полученных значений равно 5%.

Как уже отмечалось, для выбора проб для возрастных определений важно знать величины Rb/Sr отношений в образцах. Для получения величины Rb/Sr отношения определение весовых содержаний Rb и Sr не является обязательным. Это повышает точ-

ность измерения, поскольку в этом случае нет необходимости учитывать вещественный состав пробы. Если исходить из (1), то, очевидно,

$$\left[\frac{Rb}{Sr} \right] = \frac{[Rb/Sr]_{ст}}{(I_{Rb}/I_{Sr})_{ст}} \left(\frac{I_{Rb}}{I_{Sr}} \right). \quad (5)$$

Величина $\frac{[Rb/Sr]}{(I_{Rb}/I_{Sr})}$ для данного прибора и определенного режима работы является постоянной и может быть определена путем измерения образцов с известными Rb/Sr отношениями.

В табл. 2 приведены результаты измерения Rb/Sr отношений в тех же, ранее анализированных образцах (табл. 1). Величина

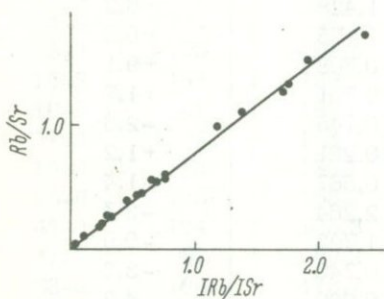


Рис. 2. Зависимость между отношениями весовых концентраций и интенсивностей флуоресценции Rb и Sr .

$\frac{[Rb/Sr]_{ст}}{(I_{Rb}/I_{Sr})_{ст}}$ определялась периодическим измерением образца с известным Rb/Sr отношением (0.312). При расчетах было принято среднее значение этой величины, равное 1.28. Как видно из таблицы, среднее значение разницы полученных Rb/Sr отношений и определенных масс-спектрометрически составляет 4%.

На рис. 2 представлена зависимость между отношениями весовых содержаний Rb и Sr и отношениями интенсивностей. Если режим работы рентгеноспектральной установки может быть выдержан постоянным, то таким графиком удобно пользоваться для определения весовых отношений. Дополнительные измерения стандартов и какие-либо расчеты при этом не требуются.

В табл. 3 приведены результаты повторных определений одних и тех же проб с целью оценки воспроизводимости полученных результатов. Видно, что воспроизводимость результатов измерения Rb / Sr отношений и величин $k = \left(\frac{[Rb/Sr]}{I_{Rb}/I_{Sr}} \right)$ составляет 5,5-7%, а содержание стронция 2.2%.

Приведенные результаты показывают, что они удовлетворительны для решения поставленных задач. В то же время следует подчеркнуть необходимость повышения точности измерений. При достижении точности измерения Rb/Sr отношения 1.5-2.0% в ряде случаев можно отказаться от измерения Rb методом изотопного разбавления, поскольку, если известны отношения Sr^{87}/Sr^{86} и Rb/Sr, отношение Rb^{87}/Sr^{86} (один из параметров изохронной диаграммы) может быть вычислено.

Литература

- Doering W.P. A rapid method for measuring the Rb/Sr ratio in silicate rocks. - U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 1968, vol. 600-C, p. 164-168.
- Fairbairn H.W., Hurley P.M. Evaluation of X-ray fluorescence and mass spectrometric analyses of Rb and Sr in some silicate standards. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1971, vol. 35, N 2, p. 149-156.
- Gorokhov I.M., Varshavskaya E.S., Kutya-
vin E.P., Lobach-Zhuchenko S.B. Preliminary Rb-Sr geochronology of the North Ladoga region, Soviet Karelia. - Eclogae geol. Helv., 1970, vol. 63/1, p. 95-104.

Krogh T.E. Strontium isotopic variation and whole rock isochron studies in the Grenville Province of Ontario, MJT 12-th Ann. Progr. Rep. for 1964.

Norrish K., Chappell B.W. X-ray fluorescence spectrography. - In: Physical Methods in Determinative Mineralogy, 1967, chap. V, p. 193.

С.З. Яковлева, Г.А. Шейнина

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РУБИДИЯ В ОСНОВНЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ

За последние годы наметилась настоятельная необходимость изучения различных мантийных материалов, а также ряда основных и ультраосновных пород, содержащих очень малые количества рубидия ($\leq 10^{-4}\%$). Наиболее точный и чувствительный современный метод определения рубидия - масс-спектрометрический - трудоемок и требует уникальной дорогостоящей аппаратуры. В связи с этим было предпринято исследование возможности замены метода пламеннофотометрическим для решения ряда геохимических задач.

Вопросы пламеннофотометрического определения следовых количеств рубидия детально рассматривались Е. Д. Прудниковым (1966, 1970). Автор, используя высокоразрешающие дифракционные монохроматоры СД-2 и ДФС-12, достиг очень высокой чувствительности определения рубидия - до $10^{-6}\%$ из навески 1 г (Прудников, 1966), а впоследствии $5 \cdot 10^{-5}\%$ из навесок пробы 10 мг и $5 \cdot 10^{-4}\%$ из навесок 1 мг (Прудников, Шапкина, 1970). Однако проверка разработок производилась на материалах с достаточно большим содержанием рубидия - $0.0086-0.11\% \text{ Rb}_2\text{O}$ (Прудников, Шапкина, 1970), т.е. на объектах со сравнительно благоприятным отношением рубидия к калию - приблизительно 1 : 200.

Нас интересовали образцы с содержанием рубидия $10^{-5}-5 \cdot 10^{-4}\%$ с возможным соотношением калия и рубидия 1 : 1000; кроме того, особую важность представляла точность определения рубидия именно на этом уровне в связи с поставленными геохимическими задачами.

В работе использовался пламенный фотометр, смонтированный на базе фотометра фирмы „Цейсс“ и высокоразрешающего монохро-

матора СД-2 с дифракционной решеткой (репликой) - 1200 штрихов на мм. Источник возбуждения - ацетилено-воздушное пламя. Приемник излучения - ФЭУ-51. Сигнал с ФЭУ через усилитель поступает на выходной прибор - зеркальный гальванометр фирмы „Цейсс“ с чувствительностью $1.92 \cdot 10^{-9}$ а. мм/м.

Для определения рубидия использовалась резонансная линия $Rb\ I\ 7800\ \text{Å}$.

Известно, что одним из основных источников ошибок при пламеннофотометрическом определении элементов является взаимное влияние присутствующих в растворе катионов и анионов; этому вопросу посвящено значительное количество работ (Боровик-Романова, 1956; Полуэктов, 1967; Соореч, 1963, и др.). В связи с тем, что авторы имеют дело с различными приборами, пламенами, неодинаковыми условиями работы, в литературе можно встретить противоречивые мнения о характере взаимного влияния элементов.

Так как предельно низкие количества рубидия встречаются главным образом в основных и ультраосновных породах, то при используемом химическом методе вскрытия проб (кислотное разложение по Берцелиусу) в окончательный раствор переходят большие количества сопутствующих катионов - Ca , Mg , Fe , Al , Na и K . При средних содержаниях в пробах Ca , Mg , Fe и Al до 10%, а Rb около 0.001% в исследуемом растворе будет отмечаться 10000-кратное превышение сопутствующих элементов над содержанием рубидия. Соотношение рубидия и калия в такого типа породах обычно варьирует от 1 : 400 до 1 : 1000. Поэтому нами было уделено особое внимание исследованию влияния Ca , Mg , Al , Fe , K и Na на излучение рубидия.

Были приготовлены растворы с постоянным содержанием Rb - 0.1 мкг/мл и переменным содержанием одного из исследуемых катионов: Ca , Mg , Fe , Al - от 100 до 1000 мкг/мл; K - от 10 до 1000 мкг/мл и Na - от 25 до 500 мкг/мл.

На рис. 1, 2 показана зависимость интенсивности излучения рубидия от концентрации мешающих элементов. Из рисунков видно, что Fe не влияет (рис. 1), Al уменьшает (рис. 1), а Ca , Mg , Na и K (рис. 1, 2) увеличивают интенсивность излучения линии рубидия. Сравнение рисунков показывает, что наиболее сильное и резкое воздействие оказывает калий: введение уже 10 мкг/мл калия (100-кратное отношение к содержанию рубидия) повышает интенсивность рубидия в 2 раза, в то время как 10 000-кратные концентрации остальных элементов меняют интенсивность линии рубидия лишь на 20-30%. Поэтому можно предположить, что влияние калия является доминирующим и что в его присутствии другие катионы не оказывают никакого воздействия на излучение рубидия. Для проверки этого предположения были приготовлены два раствора: один раствор содержал 0.1 мкг/мл Rb и 1000 мкг/мл K ; второй кроме точно таких же количеств калия и рубидия содержал по 1000 мкг/мл

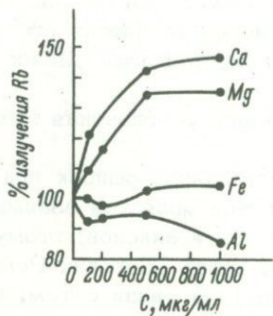


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения рубидия от концентрации сопутствующих элементов.

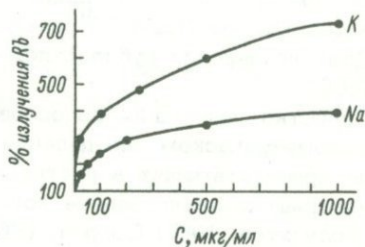


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения рубидия от концентрации калия и натрия.

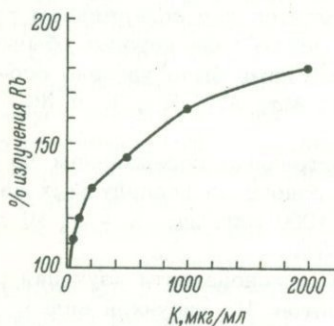


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения рубидия от концентрации калия в присутствии 1000 мкг/мл натрия.

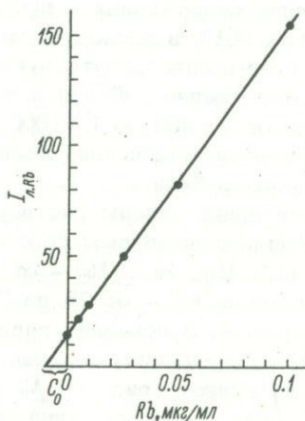


Рис. 4. Градуировочный график для определения рубидия.

Ca, Mg, Fe, Al и Na. Одинаковые показания гальванометра при пламеннофотометрическом измерении этих растворов показывают, что буферирование избытком калия компенсирует влияние других элементов. Е.Д. Прудников и Ю.С. Шапкина (1970) рекомендуют

в качестве буферного раствора использовать смесь растворов NaCl и KCl ($\text{Na}:\text{K} = 4:1$). В связи с этим нами была исследована зависимость излучения рубидия от переменных количеств калия, но в присутствии заведомо больших концентраций натрия. Было показано (рис. 3), что при вводимых количествах калия натрий не оказывает буферного действия на рубидий. Поэтому в качестве буферного был выбран раствор K_2SO_4 , который вводился в стандартные и измеряемые растворы из расчета содержания в них 1000 мкг/мл калия.

Химическая подготовка проб описана нами ранее (Яковлева, 1967). Фотометрирование и расчет производились по методу трех эталонов.

Градуировочный график для исследуемой области концентраций приведен на рис. 4. Как видно из рисунка, отмечается линейная зависимость между интенсивностью линии рубидия и его содержанием в стандартных растворах.

Чувствительность метода заслуживает особого обсуждения. Вопрос о пределе чувствительности метода до сих пор является дискуссионным. Существует ряд способов выражения чувствительности, применяемых в методе фотометрии пламени (Бурриель-Марти, Рамирес-Муњос, 1962). Это выражение через: 1) нижний предел интервала используемых концентраций, т.е. концентрацию, которая начинает давать измеримую прибором эмиссию; 2) приращение излучения в 1% выше фона; 3) функцию флуктуаций измерительной аппаратуры.

Нам представляется целесообразным использовать статистическое определение предела чувствительности, которое формулируется следующим образом: под пределом чувствительности понимается то содержание элемента, которое может быть обнаружено в 50% случаев.

Однако все эти способы выражения относятся к чувствительности определения элемента, измеренной для чистого раствора, т.е. в отсутствие избытка других элементов. В нашем случае истинная чувствительность метода лимитируется содержанием рубидия в буферном растворе сульфата калия, который вводится в пробы и эталоны. Как видно из рис. 4, это содержание составляет около 0.01 мкг/мл рубидия в 1000 мкг/мл калия (отрезок C_0), что значительно превосходит предел чувствительности. Поэтому для надежного определения рубидия в пробах при содержаниях < 0.01 мкг/мл приходится вводить меньшее количество буферного раствора. Практически можно считать, что чувствительность описанного метода составляет 0.002–0.005 мкг/мл в зависимости от количества вводимого буфера; однако она может быть значительно повышена при использовании еще более чистых реактивов.

Точность (воспроизводимость) метода оценивалась по результатам повторных определений рубидия в 148 пробах, содержащих от $0.4 \cdot 10^{-4}$ до $770 \cdot 10^{-4}\%$ Rb . Расчет производился на ЭВМ М-220 по

Таблица 1

Сравнение результатов определения рубидия, мкг/г

Номер образца	Пламенная фотометрия	Изотопное разбавление
810К-Л	3.99	4.53
811К-Л	5.44	5.88
Н-38	5.76	5.94
700К-Л	13.75	14.28
Н-40	19.1	20.20
72	29.2	30.1
71а	33.9	34.3
62/1	59.4	59.0
55	62.6	65.39
219	205.0	207.4
185	210.8	214.0
220	250.5	246.7

программе „Сигма“ (Шейнина, Шейнин, 1969), позволяющей отсеивать промахи и описки и рассчитывать среднеквадратическую ошибку, асимметрию и эксцесс по классам содержаний для абсолютных, относительных и логарифмических ошибок. Результаты расчетов показали, что относительные и логарифмические ошибки определения рубидия хорошо аппроксимируются нормальным законом распределения (что отвечает логарифмически нормальному закону распределения абсолютных ошибок) и мало зависят от определяемого содержания. Коэффициент вариации однократного определения рубидия составляет в среднем 4.1% отн., принимая значения от 4.9 для содержаний рубидия, меньших 10^{-4} %, до 2.8% для содержаний, больших $20 \cdot 10^{-4}$ %.

Такая точность вполне удовлетворяет поставленным геохимическим задачам, для которых природные колебания элементов редко характеризуются коэффициентами вариации, меньшими 20% отн.

Таблица 2

Концентрация рубидия в международном стандартном образце BCR -1

Rb, мкг/г	Литературный источник	Метод
46.1	Настоящая работа	Пламенная фотометрия
46.3		
46.3	Schnetzler, Nava, 1971	Изотопное разбавление
48.0	(Leeman, Manton, 1971)	Атомная адсорбция
46.0	(Ridley, 1971)	Изотопное разбавление
45-150	(Flanagan, 1969)	-
48.6	(Peterman, 1969)	Изотопное разбавление

Таблица 3

Природная и аналитическая дисперсии в
в геохимической совокупности

Геохимическая совокупность	Объем выборки	$S_{ан}^*$	$S_{прир}^*$	$S_{ан} / S_{прир}$
Основные и ультраосновные породы комплекса Мон- четундры	55	0.025	0.32	0.13
Трапы Сибирской плат- формы	15	0.016	0.30	0.19
Метатолиты Патомского нагорья	10	0.017	0.26	0.15

* Стандартные отклонения десятичных логарифмов содержаний.

Правильность метода проверялась сравнением данных пламен-
нофотометрического метода определения рубидия с результатами,
полученными методом изотопного разбавления (табл. 1), а также
сопоставлением с результатами определения рубидия в международ-
ном стандартном образце BCR -1, произведенного различными ме-
тодами в разных странах (табл. 2). Из табл. 1 видно, что метод
пламенной фотометрии дает систематическое занижение результатов
в среднем на 3% отн. Применение критерия Стьюдента показывает,
что такое смещение является значимым с достоверностью 98%, хо-
тя и небольшим по абсолютному значению. Что же касается стан-
дарта BCR -1, то статистический анализ указывает на хорошее со-
гласие полученных результатов с международными данными: значе-
ние коэффициента Стьюдента $t=1.6$, при его критическом значении
с уровнем значимости 0.1, равном 2.35 [при расчетах результаты
работы Ф. Д. Фланагана (Flanagan, 1969) не привлекались].

Известно, что критерием пригодности любого аналитического
метода для решения определенных геохимических задач является
благоприятное соотношение точности анализа и природной дисперсии
элемента в изучаемой геохимической совокупности. С этой целью
цифровой материал, полученный для ряда исследуемых массивов,
был подвергнут двуступенчатому дисперсионному анализу. Получен-
ные результаты представлены в табл. 3.

Одним из авторов ранее было показано (Шейнина, 1972), что
аналитическая дисперсия (точность) практически незначима и не
сказывается на информации о закономерностях изучаемой природной

величины, если соотношение $S_{ан} / S_{прир} \leq 0.3$. Как видно из табл. 3, предлагаемый метод пламенной фотометрии обладает большим запасом точности с этой точки зрения.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что описанный пламеннофотометрический метод определения нижекларковых количеств рубидия по своей чувствительности ($\sim 10-5\%$), точности ($\sim 4\%$ отн.) и правильности (систематическое смещение не более 3% отн.) вполне удовлетворяет большинству геохимических задач, являясь в то же время достаточно простым, дешевым.

Литература

- Боровик-Романова Т.Ф. Спектральноаналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х. Фотометрия пламени. М., Изд-во ИЛ, 1962.
- Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., "Химия", 1967.
- Прудников Е.Д. Определение микроколичеств лития, рубидия и цезия в пламени. - ЖАХ, 1966, т. 21, № 8, с. 1015.
- Прудников Е.Д., Шапкина Ю.С. Пламенноспектрофотометрическое микроопределение следовых количеств лития, рубидия и цезия. - ЖАХ, 1970, т. 25, № 2, с. 250-252.
- Шейнина Г.А. Роль точности анализа при исследовании природных закономерностей. - Минералогия и геохимия, 1972, вып. 4, с. 74-77.
- Шейнина Г.А., Шейнин А.Б. Некоторые приемы статистической обработки архивных материалов лабораторного контроля. - Заводск. лаб., 1969, № 1, с. 80.
- Яковлева С.З. Пламеннофотометрический метод определения калия. Материалы к III семинару по методам определения абс. возраста минералов и горных пород. Л., изд. ВСЕГЕИ, 1967.
- Cooper J.A. The flame photometric determination of K in geological materials used for K/Ar dating. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, vol. 27.
- Flanagan F.J. U.S. Geological Survey Standards, 11 First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1969, vol. 33, p. 81.

- Leeman W.P., Manton W.I. Strontium-isotopic composition of basaltic lavas from the snake river plain, Southern Idaho. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1971, vol. 11, N 5, p. 420-434.
- Peterman Z.R. In F.J. Flanagan, 1969.
- Ridley W.I. Some chemical features of basalts from the British tertiary province. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1971, vol. 11, N 5, p. 435-439.
- Schnetzler C.C., Nava D.F. Chemical composition of Apollo 14 soils 14163 and 14259. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1971, vol. 11, N 5, p. 345-350.

С.П. Самсонов

ДИСКРИМИНАЦИЯ МАСС В ТВЕРДОФАЗНОМ ИОННОМ ИСТОЧНИКЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Процесс формирования ионного луча (для двухизотопного элемента) в ионном источнике (ИИ) с поверхностной ионизацией можно представить диаграммой, изображенной на рисунке, где $(N_0)_a$, $(N_0)_b$ - число атомов изотопов a и b исследуемого элемента, нанесенных на испаритель ИИ; $(N_0)_a^I$, $(N_0)_b^I$ - число атомов изотопов a и b , попавших на ионизатор. (Для одноленточного ИИ $(N_0)^I = N_0$; $(N_+)_a^I$, $(N_+)_b^I$ - число ионов изотопов a и b , образовавшихся на поверхности ионизатора; $(N_+)_a^{II}$, $(N_+)_b^{II}$ - число ионов изотопов a и b , ообранных ионо-оптической системой (ИОС); $(N_+)_a^{III}$, $(N_+)_b^{III}$ - число ионов изотопов a и b , сформированных в ионный луч и поступающих в анализатор масс-спектрометра; γ_b , γ_a - коэффициенты, учитывающие перераспределение атомов изотопов a и b в образце при их испарении; β - коэффициент поверхностной ионизации (предполагается, что β одинаков для всех изотопов исследуемого элемента); $(\lambda_1)_a$, $(\lambda_1)_b$ - коэффициенты сбора ионов изотопов a и b , учитывающие долю ионов, прошедших через первую щель; $(\lambda_2)_a$, $(\lambda_2)_b$ - коэффициенты передачи ИОС для ионов изотопов a и b ; учитывающие потери ионов в ИОС при фокусировке ионного луча.

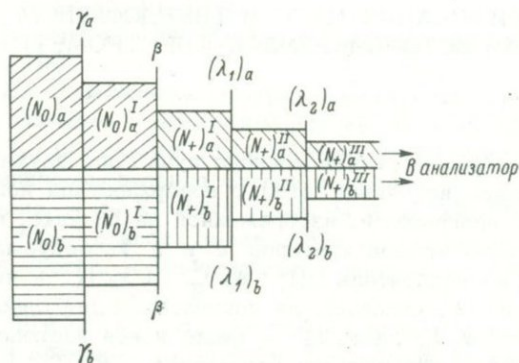
Используя принятые обозначения, можно записать, что коэффициенты передачи ИИ:

$$\begin{aligned} (\eta_{и})_a &= (N_+)_a^{III} / (N_0)_a = \gamma_a \beta (\lambda_1)_a (\lambda_2)_a; \\ (\eta_{и})_b &= (N_+)_b^{III} / (N_0)_a = \gamma_b \beta (\lambda_1)_b (\lambda_2)_b. \end{aligned} \quad (1)$$

Тогда коэффициентом дискриминации масс ИИ для изотопов a и b можно назвать величину

$$\frac{a}{b} (K_{Д})_{и} = \frac{\gamma_a}{\gamma_b} \cdot \frac{(\lambda_1)_a}{(\lambda_1)_b} \cdot \frac{(\lambda_2)_a}{(\lambda_2)_b}. \quad (2)$$

Из соотношений (1) видно, что образование ионного луча в ИИ с поверхностной ионизацией происходит в два частично перекрывающихся этапа:



Схематическое изображение процесса формирования ионного луча в твердофазном ионном источнике (для двухизотопного масс-спектра).

1. Процесс ионообразования, характеризующийся коэффициентами γ , β , λ_1 .
2. Процесс формирования ионного луча, характеризующийся коэффициентами λ_1 , λ_2 .

На каждом из этих этапов в ИИ может возникать переменная дискриминация масс, вызываемая следующими причинами.

Процесс ионообразования.

1. Неодинаковая от опыта к опыту и нестабильная в одном опыте температура испарителя (ионизатора).
2. Фракционирование.
3. Неодинаковое от опыта к опыту и нелокализованное размещение образца на ленте.
4. Неодинаковая от опыта к опыту концентрация исследуемого элемента в образце.
5. Незквипотенциальность поверхности ионизатора.

Процесс формирования ионного луча.

1. Переменное пространственное положение ионизатора (испарителей) в каждом опыте и от опыта к опыту.
2. Переменная геометрия ИОС и ИИ в целом.
3. Неодинаковые потенциалы на электродах ИИ от опыта к опыту.
4. Непостоянные от опыта к опыту магнитные поля в области ионообразования:
 - а) поле тока накала ионизатора (испарителя);
 - б) рассеянное поле магнита анализатора;
 - в) поле постоянного магнита, применяемого для фокусировки электронного пучка в газовых ИИ (этот магнит следует обязательно удалить из масс-спектрометра, используемого для твердофазного изотопного анализа).

Точная количественная оценка вклада всех перечисленных факторов в суммарный коэффициент дискриминации ИИ представляется весьма трудной задачей, поскольку дискриминирующие процессы в ИИ сложны и взаимосвязаны. Изучение этих процессов должно быть предметом специального исследования. Однако для прецизионного изотопного анализа во многих случаях достаточно устранить переменные составляющие дискриминации масс и сделать ее постоянной для данного ИИ. Рассмотрим поэтому подробнее природу вышеизложенных дискриминирующих факторов, с тем чтобы найти способы их минимизации и стабилизации.

Для получения хорошо воспроизводимой геометрии ИИ держатели пент накала должны быть достаточно массивными. Как показали эксперименты, при используемых обычно размерах ионизатора и испарителей можно полагать в первом приближении, что распределение температуры вдоль ленты описывается параболическим законом

$$T(x) = \frac{T_k - T_u}{x_0^2} x^2 + T_u, \quad (3)$$

где T_u — температура центра ленты; T_k — температура конца ленты (в месте контакта ленты и держателя); x_0 — полудлина ленты.

$$\frac{dT(x)}{dx} = 2x \frac{T_K - T_U}{x_0^2}. \quad (4)$$

Как показали, например, измерения температуры ионизатора при анализе рубидия, $T_U = 700$, $T_K = 300^\circ\text{K}$. Подставляя эти значения в (4) и полагая $x_0 = 5$ мм, получим для $x = 1$ мм:

$$\frac{dT(x)}{dx} \approx 30.$$

Практически при данных размерах держателей (сечение $\sim 2 \times 2$ мм) и ионизатора ($0.03 \times 0.6 \times 10$ мм), это означает, что даже части образца, сосредоточенного на длине 1 мм, находятся в разных термических условиях, что вызывает расширение энергетического спектра на 2–3%, хотя симметричность максвелловского распределения при этом не нарушается. Если же образец помещен не в центре ленты и в каждом опыте его положение различно, то распределение начальных скоростей ионов от опыта к опыту изменяется. В пространстве между поверхностью ионизатора и первой щелью ИОС ионы находятся под действием ускоряющего электрического поля и магнитных полей, причем векторы напряженностей электрического и магнитных полей взаимно перпендикулярны. Ионы с разными углами вылета и разными начальными импульсами неодинаково отклоняются в этих полях, вследствие чего симметричность распределения ионов в пучке нарушается. Поэтому через первую щель ИОС проходят разные количества ионов изотопов a и b (Coggshall, 1944).

Если ионизатор нагревается постоянным током, то на распределение начальных скоростей ионов сильное влияние оказывает падение напряжения ΔU вдоль ионизатора. Как показано А. Д. Ловлесом и Р. Д. Расселом (Loveless, Russell, 1969), изменение начальных скоростей ионов пропорционально $(kT + 1/2 g \Delta U)^{1/2}$. При используемых обычно рабочих токах ионизатора значение $1/2 g \Delta U \gg kT$, максвелловское распределение начальных скоростей ионов нарушается, вследствие чего дискриминирующее действие первой щели ИОС усиливается.

Описанные эффекты в наибольшей степени проявляются в одноленточных ИИ с плоским ионизатором (Reuterswärd, 1956; Dietz, 1960). При использовании V-образной формы ионизатора в одноленточном ИИ или трехленточных конструкций ускоряющее электрическое поле вблизи поверхности ионизатора обладает хорошими фокусирующими свойствами (Dietz, 1959, 1960) и спо-

сопутствует одинаковому сбору ионов разных масс первой щелью ИОС. Однако даже в одноленточном ИИ с плоским ионизатором влияние указанных дискриминирующих эффектов можно значительно уменьшить, если обеспечить выполнение следующих условий:

- 1) локализация образца на малой длине (≤ 1 мм) в центре ленты;
- 2) стабильный температурный режим в каждом опыте;
- 3) малое расслоение между поверхностью ионизатора и первой щелью ИОС.

Стабилизация температурного режима ИИ и локализация образца на площадке с малым градиентом температуры также имеют большое значение для уменьшения влияния процессов изотопного фракционирования. Природа этих процессов, еще недостаточно изученных, для того чтобы вводить обоснованные поправки в измеренные изотопные отношения, достаточно сложна. Однако из всего многообразия фракционирующих эффектов можно выделить два наиболее значительных: реакция изотопного обмена во время нанесения образца на ленту в начале нагрева и фракционированное испарение атомов и ионов. Первый фактор обычно проявляется в резком изменении изотопного отношения в начале эксперимента, особенно если образец загрязнен посторонними примесями (Yamaguchi e. a., 1969; Eberhardt e. a., 1964). Строгая оценка этих процессов трудна из-за малой точности измерений изотопных отношений в начальной стадии опыта. Кроме того, применением специальной процедуры нанесения образца и тщательной его очистки указанные эффекты можно свести до минимума (Yamaguchi e. a., 1969).

Экспериментальная проверка характера фракционированного испарения показывает (Yamaguchi e. a., 1969), что в пределах ошибки измерений полученные изотопные отношения ложатся на кривую дистилляции Релея (Cohen, 1951):

$$\left[\frac{m_a}{m_b} \right]_t = \frac{1}{\alpha_\phi} \left[\frac{m_a}{m_b} \right]_0 \left[\frac{(m_a)_0}{(m_a)_t} \right]^{\alpha_\phi - 1}, \quad (5)$$

где $\left[\frac{m_a}{m_b} \right]_t$ - отношение количеств изотопов a и b в момент t ;
 $\left[\frac{m_a}{m_b} \right]_0$ - отношение количеств изотопов a и b в начале дистилляции; $(m_a)_0$, $(m_a)_t$ - количества изотопа a на ленте в начале дистилляции и в момент t ; $\alpha_\phi = \sqrt{\frac{m_a}{m_b}}$ - фактор фракционирования ($m_a > m_b$).

Следует заметить, что в зависимости от температурного режима испарителя атомы исследуемого химического элемента могут испаряться не в „чистом“ виде, а в виде солей, окислов или других

соединений. В этом случае под m_a и m_b следует понимать количества соответствующих молекулярных соединений исследуемых изотопов.

Исследования релейской дистилляции изотопов Rb и Sr, проведенные М. Ямагучи и др. (Yamaguchi e. a., 1969), показали, что при стабильных условиях эксперимента фракционированное изотопное отношение становится равным первичному в момент, когда испарилось 60–65% образца, что хорошо согласуется с теоретическими соображениями, изложенными К. Рейтерсвердом (Reuterswärd, 1956). В повседневной практике, конечно, сложно и нерационально измерять изотопные отношения в этот момент. Однако стабильный характер изотопного фракционирования при постоянных режимах эксперимента позволяет делать некоторые полезные практические выводы. Дискриминацию масс, вызываемую изотопным фракционированием, можно делать постоянной в каждом опыте, если наряду со стабильным температурным режимом ионизатора и испарителей будут выполняться следующие условия:

- 1) концентрация исследуемого элемента в образце, нанесенном на ленту, постоянна;
- 2) измерения производятся в один и тот же момент, отсчитываемый от начала нагрева лент ионного источника.

К значительным вариациям изотопных отношений от опыта к опыту приводит невоспроизводимая геометрия лент ИИ. В этом случае переменную дискриминацию масс вызывают не только селективное действие щелей ИОС, но и разные в каждом опыте потенциалы на электродах ИИ, необходимые для достижения оптимальной фокусировки. Если воспроизводимость геометрии ИОС можно сравнительно просто обеспечить, собирая их с помощью шаблонов, то стабильное пространственное положение лент ИИ получить гораздо сложнее. В многоленточном ИИ искривление ионизатора и испарителей вызывают не только тепловые деформации, но и электродинамические эффекты, причиной которых является силовое взаимодействие токов накала. К. Рейтерсвердом (Reuterswärd, 1956) показано, что невоспроизводимое от опыта к опыту положение лент ИИ может вызывать вариации изотопных отношений, достигающие $\pm 0.3\%$. Для устранения этих дискриминирующих факторов необходима жесткая конструкция держателей лент, которая обеспечивала бы также постоянное натяжение лент, не изменяющее их пространственного положения (Магари, Кубо, 1965).

Таковы, на наш взгляд, основные причины, вызывающие дискриминацию масс в твердофазном ионном источнике.

Приложение вышеупомянутых соображений для конструирования ИИ показало, что при использовании однолучевого метода регистрации можно обеспечить воспроизводимость ненормализованных изотопных отношений рубидия и стронция 0.12–0.19%, а воспроизводимость нормализованного изотопного отношения Sr^{87}/Sr^{86} около 0.02% (Самсонов и др., настоящий сборник, с. 240).

- Магари, Кубо. Усовершенствованная конструкция крепления нагретой нити для масс-спектрометра. - Приборы для научных исследований (рус. перевод), 1965, № 3, с. 155.
- Самсонов С.П., Кутявин Э.П., Горохов И.М. Изотопный состав рубидия и стронция в стандартных солях. - Настоящий сборник, с. 240.
- Coggeshall N.D. Mass-discrimination in a mass spectrometer ion source. - J. Chem. Phys., 1944, vol. 12, N 1, p. 19.
- Cohen K. The theory of isotope separation. N.Y. Mc. Graw, Hill, 1951.
- Dietz L.A. Ion optics for the V-type surface ionisation filament used in mass spectrometry. - Rev. Sci. Instr., 1959, vol. 30, N 4, p. 235.
- Dietz L.A. Transmission optics of focused ion beams used in mass spectrometry. - Rev. Sci. Instr., 1960, vol. 31, N 11, p. 1229.
- Eberhardt A., Delwiche R., J. Geiss. Isotopic effects in single filament thermal ion sources. - Z. Naturforsch., 1964, vol. 19a, S. 736.
- Loveless A.J., Russell R.D. A strong-focusing lens for mass spectrometer ion sources. - Int. Y. Mass. Spectrom. Ion. Physic., 1969, vol. 3, N 3/4, p. 257.
- Reuterswärd C. On the isotopic composition of potassium. A study of mass discrimination in a hot anode ion source. - Ark. Fysik, 1956, vol. 11, N 1, p. 1.
- Yamaguchi N., Yanagi T., Hamamoto R. Some technical aspects of the rubidium-strontium geochronology. - Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. D. Geology, 1969, vol. 9, N 3, p. 437.

МОДЕРНИЗАЦИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МИ-1305 ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ

Применение Rb/Sr метода для решения современных геохимических и геохронологических задач требует определения изотопных отношений Rb и Sr с точностью порядка 0.1%. Серийно выпускаемый масс-спектрометр МИ-1305 не может обеспечить указанных метрологических характеристик анализа из-за присущих ему недостатков, проявляющихся как в аналитической, так и в измерительной частях. Основные из этих недостатков таковы: плохая стабильность тока ионной эмиссии, несовершенная конструкция ионных источников, отсутствие развертки масс-спектра, способной обеспечить быструю регистрацию амплитуд пиков и невысокий класс точности регистрирующей системы. Устранение этих недостатков значительно улучшает качество изотопных измерений и делает масс-спектрометр МИ-1305 инструментом, пригодным для прецизионного определения изотопного состава Rb и Sr.

Блок-схема масс-спектрометра МИ-1305 с учетом введенных усовершенствований приведена на рис. 1.

Аналитическая часть.

Вакуум. Юстировка анализатора. Предварительное разрежение в вакуумной части прибора создается форвакуумным насосом типа ВН-461М. Высокий вакуум обеспечивается насосами типа Н-50Р. Кроме того, в вакуумную систему масс-спектрометра введен угольный сорбционный насос, охлаждаемый жидким азотом, что позволяет длительное время (> 24 час.) поддерживать форвакуум в системе с выключенным форнасосом. Эффективность высоковакуумных ловушек улучшена благодаря увеличению рабочей поверхности охлаждаемого стакана (Селянинов, Хомиц, 1964). В результате этого в два раза снизился расход жидкого азота и увеличилась скорость откачки. Медная камера анализатора в областях ионного источника и коллектора может прогреваться электрическими печами до 420-470°К. Вакуум, измеренный на входах высоковакуумных ловушек через час откачки после разгерметизации камеры, составляет $(1-3) \cdot 10^{-7}$ тор.

Для сигнализации о внезапном ухудшении вакуума или повреждении силовой сети предусмотрена несложная схема (рис. 2), основой которой является сильфонное реле СР, расположенное в линии форвакуума между форнасосом ФН и форбаллоном ФБ. При отсутствии форвакуума в системе контакты K_2 сильфонного реле замкнуты

и горит лампа L_2 „нет форвакуума“. Если система откачана на форвакуум, то контакты K_2 сифонного реле разомкнуты. При выключении ФН или неисправности в силовой сети срабатывает реле переменного тока Р и замыкаются его нормально замкнутые контакты K_{p-1} и K_{p-2} . Контакт K_{p-2} замыкает цепь питания лампы „пустить атмосферу“, а контакт K_{p-1} включает электрический звонок Зв.

В масс-спектрометре применяется однолучевой приемник ионов (от масс-спектрометра МВ-2302) с коллектором Фарадея.

При регулировке аналитической части использовался метод визуальной юстировки. Принцип этого метода заключается в том, что на месте приемной щели коллектора помещается экран с люминофором и затем рассматривается изображение, возникающее на этом экране под действием ионного луча. Эффективное использование всех возможностей аналитической части масс-спектрометра реализуемо только в том случае, когда оптическая ось камеры точно совпадает с центральной траекторией ионного луча и ионный луч перпендикулярен к плоскости центральной траектории. Главная трудность, возникающая при реализации метода визуальной юстировки, заключается в подборе люминофора, способного светиться под действием слабых ионных токов, имеющих место в масс-спектрометре. Рядом экспериментов было установлено, что таким индикатором может

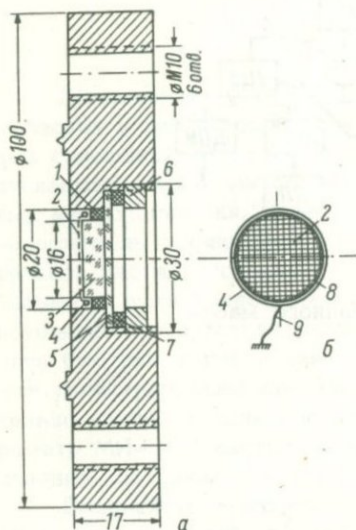


Рис. 3. Конструкция люминесцентного экрана для юстировки масс-спектрометра.

а — фланец с окном; б — кварцевый экран с люминофором 3. Размеры, не указанные на рисунке, выбираются конструктивно.

быть люминофор для кинескопов черно-белого телевидения типа БМ-3 (Марковский и др., 1966). Конструктивное выполнение люминесцирующего экрана показано на рис. 3. Люминофор в виде спиртовой суспензии наносится на кварцевое стекло 3 диаметром 16 мм. Предварительно на стекле с помощью обжима из медной проволоки 4 закрепляется медная сетка 2 с размером ячеек $0,5 \times 0,5$ мм, протравленная в азотной кислоте почти до разрушения. Сетка способствует лучшему закреплению люминофора и, кроме того, служит для отвода зарядов на корпус масс-спектрометра. Для того чтобы

при юстировке можно было фиксировать положение ионного луча, по периметру стекла нанесен тонкий слой цинкосульфидного люминофора временного действия типа ФКП-3 (8), возбуждаемого видимым светом. Длительность послесвечения этого люминофора составляет 30–60 мин. (Марковский и др., 1966). Подготовленное таким образом кварцевое стекло с фторопластовым кольцом 1 вставляется в стальной фланец и крепится с помощью пластинок из оргстекла 5, резинового вакуумного уплотнения 7 и прижимной гайки 6. При установке фланца в масс-спектрометр на месте приемника ионов вывод медной сетки 9 соединяется с корпусом. Масс-спектрометр с газовым ионным источником настраивается на массу 28 (азот), и производится напуск азота из атмосферы до давления $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ тор. При этом получают ионные токи 10^{-8} – 10^{-9} а. Юстировка делается при выключенном внешнем освещении. Через 5–10 мин. глаз адаптируется к темноте, и изображение ионного луча становится отчетливо видимым. Затем камера анализатора перемещается в зазоре электромагнита таким образом, чтобы изображение ионного луча симметрично расположилось на люминесцирующем экране.

Ионные источники (ИИ). В основу конструкций ИИ, построенных на базе стандартных ИИ из комплекса масс-спектрометра МИ-1305, положен принцип минимизации и стабилизации дискриминирующих факторов, обсужденных в статье настоящего сборника (Самсонов, настоящий сборник, с. 221).

В ИИ для анализа Rb (одноленточный) и анализа Sr (трехленточный) используются стандартные ионо-оптические системы (ИОС), максимальная идентичность которых обеспечивается благодаря их сборке с помощью специальных шаблонов. Ширина коллимирующих щелей во всех ИИ равна 0,12 мм. Из ИОС убран экранирующий электрод (коробочка) и расстояние между первой щелью ИОС и ионизатором уменьшено до 1 мм (вместо 5 мм в стандартной конструкции). Эта мера помимо увеличения сбора ионов приводит к увеличению напряженности электрического поля E на поверхности ионизатора, что улучшает электрическую однородность этой поверхности вследствие компенсации контактного поля „пятен“ с разными работами выхода (Зандберг, Ионов, 1969). Благодаря этому увеличивается стабильность эмиссии и сужается энергетический спектр ионов. Для большинства материалов, используемых для изготовления лент ИИ, контактное поле „пятен“ компенсируется при $E \geq 10^3$ – 10^4 в/см. Примерно такой величины электрическое поле и обеспечивается на поверхности ионизатора, приближенного к первой щели ИОС.

Проверка эффективности ИИ с измененной геометрией ИОС производилась известным методом, основанным на измерении интегрального ионного тока Cs^{133} и сопоставлении числа ионов, зарегистрированных в цепи коллектора с числом атомов Cs, нанесенных на испаритель (Щукарев, Семенов, 1957). Измерения дали вели-

чину коэффициента передачи (светосилы) масс-спектрометра порядка 0.2% при ширине выходной щели ИИ, равной 0.12 мм и ширине приемной щели коллектора, равной 0.25 мм. Для обычного ИИ с той же системой ионизатор-испарители коэффициент передачи масс-спектрометра равен $\sim 0.05\%$. Полагая коэффициенты передачи анализатора и приемника ионов неизменными для всех опытов, можно сделать вывод о том, что изменение геометрии ИОС повысило эффективность ИИ примерно в 4 раза.

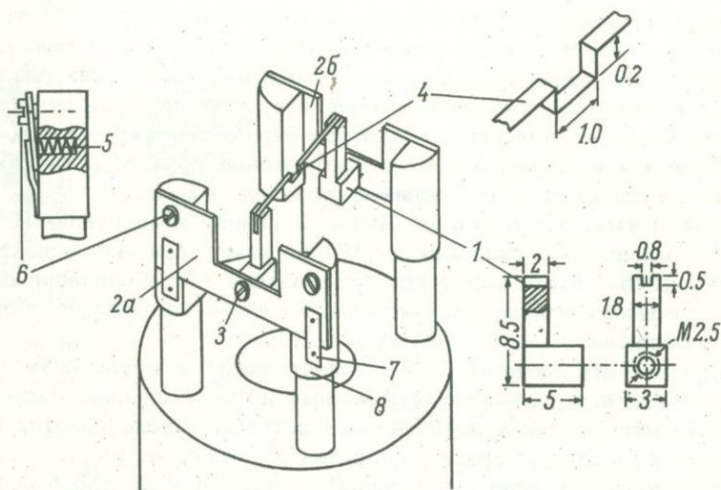


Рис. 4. Крепление ионизатора в однощелевом ионном источнике для изотопного анализа рубидия.

Кроме того, малое расстояние между первой щелью ИОС и поверхностью ионизатора уменьшает дискриминацию масс, вызываемую различным отклонением ионов разных масс и разных начальных импульсов в магнитных полях, действующих в районе ионообразования (Coggeshall, 1944).

Конструкция крепления ионизатора в ИИ для анализа Rb показана на рис. 4. Держатели ленты 1, изготовленные из нержавеющей стали, крепятся к монтажным планкам 2а, 2б винтами 3. Ионизатор размерами 0.06 x 0.3 x 12 мм, изготовленный из вольфрамовой фольги, укладывается в специальные пазы, обеспечивающие его точную фиксацию при смене, и закрепляется с помощью точечной сварки. Положение держателей при сборке контролируется шаблонами.

Для предотвращения деформации ионизатора при его нагреве предусмотрены пружины 5, натяжение которых регулируется винтами 6. Пластинки 7, соединяющие посредством точечной сварки планку 2а с траверсами 8, обеспечивают неразрывность цепи накала ионизатора.

Большое значение для получения интенсивной, стабильной ионной эмиссии и малых дискриминационных эффектов в одноленточном режиме имеет форма ионизатора. В работах некоторых исследователей (Mc Hugh, 1969; Dietz, 1959) показано, что оптималь-

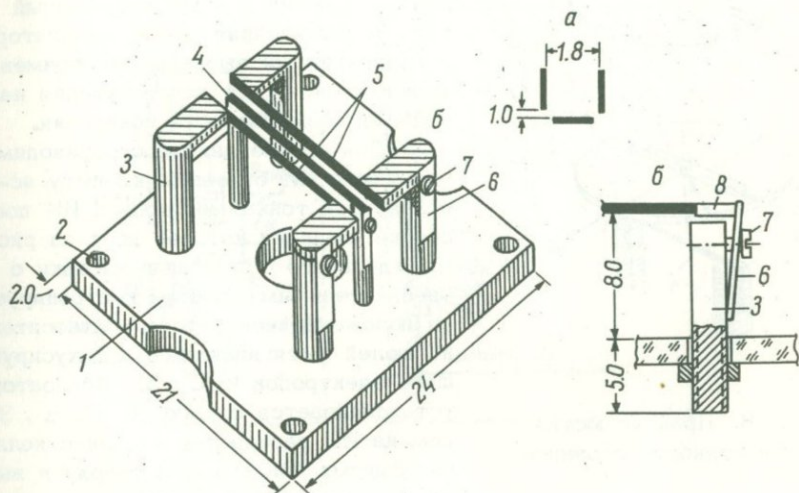


Рис. 5. Конструкция ленточного блока в ионном источнике для изотопного анализа стронция.

ной (для достижения максимальной эффективности) формой ионизатора в одноленточном ИИ является V-образная. Однако как в этом случае, так и в любом из других известных вариантов формы ионизатора нельзя добиться надежной локализации образца на малой площади поверхности из-за растекания образца по ленте во время нанесения или в процессе опыта.

Такая локализация образца достигается специальной формой ионизатора 4, получаемой с помощью штампа. Конструкция штампа обеспечивает формовку рабочего участка постоянных размеров точно в центре ионизатора, благодаря чему реализуется постоянство условий ионообразования для всех используемых ИИ.

В ИИ для анализа Sr применено перпендикулярное расположение испарителей относительно ионизатора (рис. 5). Ионизатор 4

размером $0.03 \times 0.6 \times 10$ мм и испарители 5 размерами $0.03 \times 0.6 \times 12$ мм, изготовленные из рениевой фольги, привариваются к стойкам из нержавеющей стали 3, установленным на съемной керамической плате 1. В плате имеются отверстия 2, в которые при установке платы в ИИ входят специальные штифты, благодаря чему

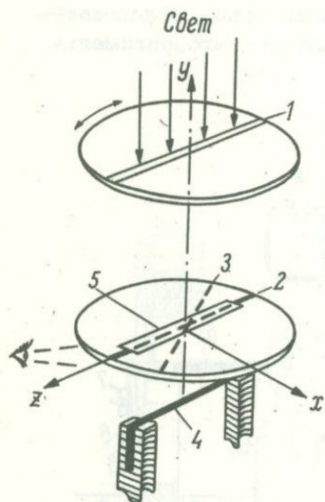


Рис. 6. Принцип юстировки ионного источника.

линзы ИИ появляется световое изображение коллимирующих щелей, которое при правильной юстировке должно совпадать с осью z (2). При неточной юстировке ИИ (3) блок коллимирующих линз поворачивается в нужную сторону (независимо от стакана) до совмещения светового изображения выходных щелей с осью z .

Для питания лент ИИ используется стабилизатор постоянного тока с относительной нестабильностью $\pm 0.002\%$ за 20 мин. (Самсонов, Горохов, 1971), благодаря чему обеспечивается достаточно высокая стабильность тока эмиссии ($\Delta i^+ / i^+ \leq 0.1\%$).

Измерительная часть.

Источники питания. Измерительная часть масс-спектрометра питается от сети через электронный стабилизатор переменного напряжения (СН) типа ST-5000.5 производства фирмы Kovo, ЧССР. Применение этого прибора вместо стандартных феррорезонансных стабилизаторов существенно улучшает стабильность работы всех электронных схем масс-спектрометра, так как ST-5000.5 обе-

обеспечивается стабильное положение ионизатора и испарителей относительно ИОС. Ленты натягиваются с помощью несложного устройства, изображенного на рис. 5, б: подвижная часть держателя 8, к которой приваривается лента, пружина 6 и регулировочный винт 7. Расстояния между ионизатором и испарителями выбраны экспериментально (рис. 5, а) для получения наибольшей эффективности ионизации.

Для обеспечения воспроизводимой геометрии ИИ от опыта к опыту используется тонкая юстировка ИИ после сборки, принцип которой ясен из рис. 6. Прежде всего с помощью насадки с увеличительным стеклом контролируется положение ионизатора 4 относительно щелей вытягивающего и фокусирующего электродов ИОС (5). Ионизатор устанавливается строго по оси z . Затем на ИИ надевается стакан с коллимирующими линзами 1 и сверху в выходную щель ИИ направляется световой луч. На поверхности вытягивающей

спечивает относительную стабильность выходного напряжения лучше, чем $\pm 0.1\%$.

В масс-спектрометре используются стандартные блоки питания электромагнита ($I_{ЭМ}$), источника ионов (U_0) и ЭМУ. Большое внимание уделено только подбору ламп для дифференциальных схем этих узлов с целью уменьшения флуктуаций и дрейфа выходных напряжений. Для контроля стабильности блоков питания измерительной части масс-спектрометра применяется измеритель нестабильности

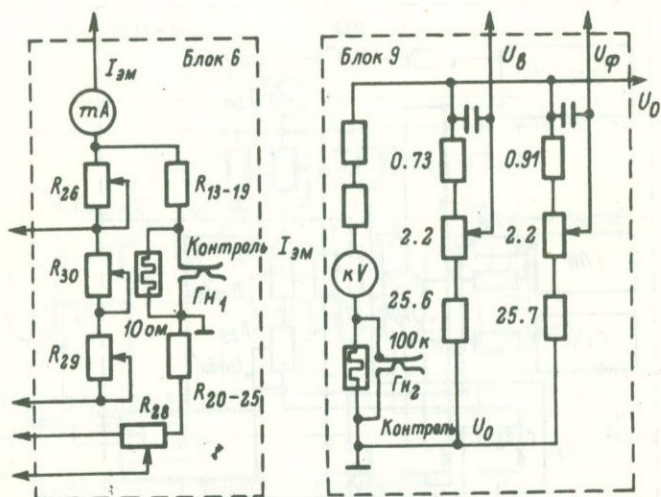


Рис. 7. Схема подключения измерителя нестабильности в 8-1 к цепям ускоряющего напряжения и тока электромагнита.

напряжений постоянного тока (ИН) типа В 8-1, подключаемый через специальные гнезда $ГН_1$ и $ГН_2$ к выходным цепям источников $I_{ЭМ}$ и U_0 , как показано на рис. 7. При нормальной работе источников питания относительная нестабильность $I_{ЭМ}$ не хуже $(6\pm 8) \cdot 10^{-3}\%$, а относительная нестабильность U_0 не хуже $(2\pm 3) \cdot 10^{-3}\%$. С помощью этого прибора контролируются также параметры источников питания ЭМУ (+250, -150 в). Использование В 8-1 значительно облегчает обнаружение и устранение неисправностей в электронных схемах измерительной части масс-спектрометра.

Система регистрации и обработки масс-спектров (СРО) состоит из следующих основных узлов:

- 1) блок развертки (БР), обеспечивающий различные режимы сканирования масс-спектра, которые могут понадобиться при настройке масс-спектрометра и изотопных измерениях;
- 2) электрометрический усилитель (ЭМУ);
- 3) цифровой регистратор (ЭЦВ) с цифрорпечатающей машиной (ЦПМ);

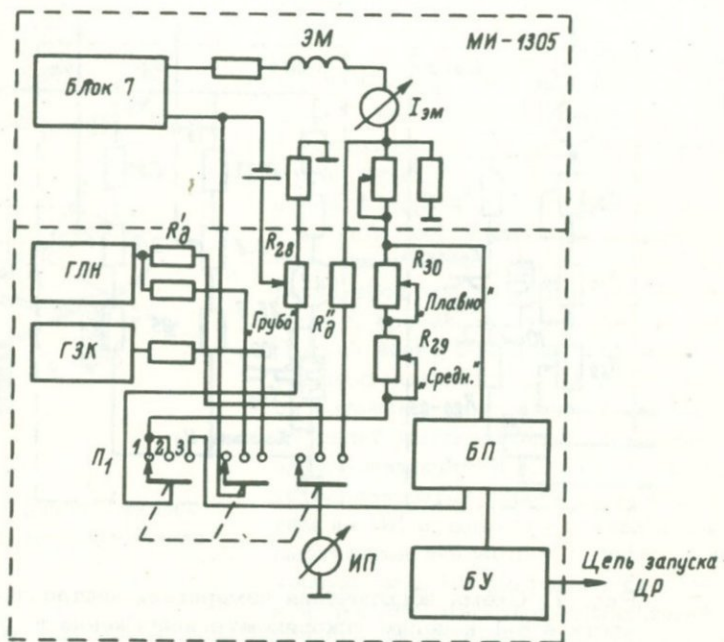


Рис. 8. Структурная схема блока развертки.

- 4) автоматический самопишущий потенциометр (АП);
- 5) стрелочный измерительный прибор;
- 6) преобразователь кода (ПК) для связи ЦР с дискретным накопителем;
- 7) ленточный перфоратор (ПЛ) - дискретный накопитель.

Структурная схема БР приведена на рис. 8. Сканирование масс-спектра можно производить в одном из трех режимов, выбираемых с помощью переключателя Π_1 :

1-й режим - ручная регулировка $I_{ЭМ}$ потенциометрами R_{28} , R_{29} , R_{30} ;

2-й режим – плавное изменение $I_{ЭМ}$ с помощью генератора линейно изменяющегося напряжения ГЛН;

3-й режим – дискретное изменение $I_{ЭМ}$ с помощью блока переключения БП с автоматическим управлением процессом измерения, производимым блоком управления БУ.

Работа БР контролируется стрелочным прибором ИП, подключаемым при переключении режимов развертки к соответствующим точкам схемы через добавочные сопротивления $R'_д$ и $R''_д$. ГЛН,

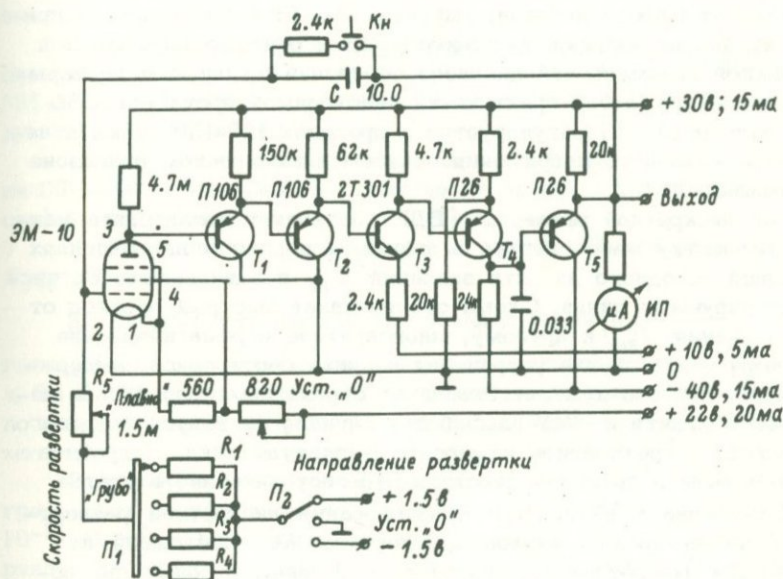


Рис. 9. Принципиальная схема генератора линейноизменяющегося напряжения.

обеспечивающий плавную развертку масс-спектра по пилообразному и треугольному законам, включается в цепь обратной связи стабилизатора $I_{ЭМ}$.

Принципиальная схема ГЛН, построенного на базе интегрирующего усилителя, приведена на рис. 9. Первый каскад интегрирующего усилителя прстроен на электрометрической лампе ЭМ-19, обеспечивающей высокое входное сопротивление. Анод ЭМ-10 связан с транзисторными усилительными каскадами T_3 , T_4 через эмиттерные повторители T_1 , T_2 . Выходное напряжение снимается с эмиттерного повторителя T_5 . Коэффициент усиления усилителя $\sim 2 \cdot 10^3$. Скорость развертки регулируется грубо переключением резисторов

$R_1 - R_4$ и плавно переменным резистором R_5 . Направление развертки меняется переключателем Π_2 . При одном положении Π_2 на вход усилителя подается +1,5 в (падающее напряжение на выходе), при другом - 1,5 в (нарастающее напряжение на выходе). Перед началом работы конденсатор С разряжается нажатием кнопки K_H , а напряжение на входе усилителя устанавливается равным нулю с помощью переменного резистора, включенного в цепь накала ЭМ-10. Только в этом случае можно получить симметричную треугольную форму выходного напряжения. Величины питающих напряжений, вырабатываемых блоком питания, выбраны так, чтобы выходное напряжение линейно изменялось в пределах ± 15 в относительно нулевой линии. Такой динамический диапазон обеспечивает плавное перекрытие масс-спектра любой практически необходимой протяженности. Период развертки ГЛН регулируется в пределах 120-1300 сек., а нелинейность выходного напряжения во всем динамическом диапазоне не превышает 0.1%.

Блок дискретной развертки (БДР) позволяет производить магнитную развертку масс-спектра в прямом и обратном направлениях с фиксацией от одного до пяти значений $I_{ЭМ}$ в зависимости от числа регистрируемых линий. Схема обеспечивает быстрый переход от одного значения $I_{ЭМ}$ к другому, многократное перемагничивание ярма электромагнита для устранения влияния гистерезиса, выдержку времени, достаточную для окончания переходных процессов в цепях электромагнита и ЭМУ, выработку сигнала на запуск цифрового регистратора и трехкратное измерение амплитуды пика. Подробное описание схемы и принципа действия БДР опубликовано в статье С. П. Самсонова (1972). При использовании дискретной развертки опыт по измерению изотопного состава Rb , состоящий из 20 разверток масс-спектра, требует ~ 12 мин., а опыт по измерению изотопного состава Sr , состоящий из 36 разверток, - 45 мин.

В качестве ЭМУ используется стандартный усилитель масс-спектрометра, в котором установлено специально подобранные по минимальному дрейфу и шумам лампы 2Э2П и 12Ж1Л. Кроме того, для повышения стабильности источников питания ЭМУ в их схемы введены незначительные изменения, позволившие при $R_{вх} = 5 \cdot 10^{11}$ ом и $\tau_{вх} \leq 0.5$ сек. обеспечить дрейф нуля ЭМУ, не превышающий 0,5 мв/час., и флуктуации выходного напряжения ≤ 0.3 мв.

Регистрация выходных напряжений ЭМУ производится электронным цифровым печатающим вольтметром типа ЭЦПВ-3. Кроме регистрации результата измерения на бумажной ленте этот вольтметр выдает измеряемое напряжение в двоично-десятичном статическом (параллельном) коде вида 1-2-4-8.

Непосредственный перенос этих данных на промежуточный накопитель (перфоленту) невозможен, так как используемый в качестве дискретного накопителя ленточный перфоратор типа ПЛ-20 требует

подачи на вход данных в динамическом (последовательном) коде. Для трансформации параллельного кода в последовательный используется преобразователь кодов (ПК), описанный в работе С.П. Самсонова и И.М. Горохова (1971). Благодаря этому реализуется прямая регистрация данных эксперимента в виде, пригодном для ввода в ЭЦВМ типов „Минск-14“, „Минск-22“.

Милливольтметр типа М1109 (кл. 0.2) и АП типа КСП-4 используются во время эксперимента для контроля настройки на максимумы пиков масс-спектра и для контроля стабильности ионной эмиссии.

Некоторые параметры модернизированного масс-спектрометра. При вакууме $(1 \pm 3) \cdot 10^{-7}$ тор модернизированный масс-спектрометр МИ-1305 обеспечивает получение масс-спектров Rb и Sr со следующими характеристиками.

1. Коэффициент формы пика (отношение ширины пика на уровне 95%-ной интенсивности к ширине на уровне 5%-ной интенсивности) $K_{\phi} = 0.4 \pm 0.6$.

2. Разрешающая способность на уровне 5%-ной интенсивности $S_{5\%} = 300 \pm 350$.

3. Коэффициент наложения соседних линий $\left(K_{\text{H}} \frac{\Delta x(a/b)}{U_b} \right) \cdot 100\%$, где $\Delta x(a/b)$ – вклад пика a в пик b с интенсивностью U_b ($K_{\text{H}} \leq 0.1-0.2$)%, причем указанные параметры достигаются через час после начала откачки разгерметизированной камеры масс-спектрометра.

Величины ионных токов Rb (Rb⁸⁷) и Sr (Sr⁸⁶) при микрограммовых содержаниях этих элементов в образцах составляют $10^{-11}-10^{-12}$ а. Благодаря высокой стабильности тока эмиссии внутренняя погрешность измерения изотопных отношений Rb и Sr (коэффициент вариации средних значений изотопных отношений внутри одного опыта) составляет 0.04-0.07%.

Хорошая воспроизводимость геометрии ИИ и всей аналитической части масс-спектрометра в целом наряду с унифицированным режимом измерений позволила значительно снизить уровень переменных систематических ошибок, что обеспечивает приборную воспроизводимость измерений (коэффициент вариации значений изотопных отношений, полученных в некотором множестве опытов) 0.17-0.2% для отношения Rb⁸⁵ / Rb⁸⁷ и 0.02% для нормализованного изотопного отношения Sr⁸⁷ / Sr⁸⁶.

Литература

- Зандберг Э.Я., Ионов Н.М. Поверхностная ионизация. М., „Наука“, 1969.
- Марковский Л.Я., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Люминофоры. М.-Л., „Химия“, 1966.
- Самсонов С.П. Дискретная развертка масс-спектра по току электромагнита с автоматической регистрацией ионных токов. - ПТЭ, 1972, № 5, с. 252.
- Самсонов С.П. Дискриминация масс в твердофазном ионном источнике масс-спектрометра. - Настоящий сборник, с. 221.
- Самсонов С.П., Горохов И.М. Система автоматической регистрации данных масс-спектрометрических измерений на перфоленте. - ПТЭ, 1971, № 3, с. 224.
- Селянинов Ю.Е., Хомич К.В. Простой метод улучшения высокого вакуума в масс-спектрометре МИ-1305. - ПТЭ, 1964, № 2, с. 174.
- Щукарев С.А., Семенов Г.А. Масс-спектральный метод в применении к изучению испарения труднолетучих веществ. - ЖНХ, 1957, т. 2, вып. 6, с. 1217.
- Coggeshall N.D. Mass-discrimination in a mass spectrometer ion source. - J. Chem. Phys., 1944, vol. 12, N 1, p. 19.
- Dietz L.A. Ion optics for the V-type surface ionization filament used in mass spectrometry. - Rev. Sci. Instr., 1959, vol. 30, N 4, p. 235.
- Mc Hugh J.A. Surface ionisation - the rhenium V-type single filament. - Int. J. Mass Spectrom. Ion. Physics, 1969, vol. 3, N 3-4, p. 267.

С.П. Самсонов, Э.П. Кутявин, И.М. Горохов

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ В СТАНДАРТНЫХ СОЛЯХ

Измерение изотопного состава Rb и Sr в стандартных солях является важным элементом процедуры определения количеств Rb и Sr в геологических образцах методом изотопного разбавления. Кроме того, отсутствие искусственных изотопных смесей (эталонов)

делает изотопный анализ стандартных солей Rb и Sr единственным средством контроля качества измерительной методики и сравнения метрологических характеристик масс-спектрометрических методик разных лабораторий.

Ниже описывается методика и приводятся результаты измерений изотопного состава Rb и Sr в некоторых стандартных солях, полученных в течение длительного промежутка времени. Статистический анализ этих результатов дает представление о точности и воспроизводимости масс-спектрометрических измерений, что позволяет достаточно строго оценивать вклад инструментальных погрешностей в суммарную ошибку определения возраста геологических объектов.

В качестве образца стандартного Rb использовался раствор Rb_2SO_4 (о. с. ч.) в бидистиллированной воде. С целью стабилизации условий ионообразования и эффектов фракционирования (Самсонов, настоящий сборник, с. 221) содержание Rb в образце было постоянным в каждом опыте (~ 3.3 мг).

Изотопный состав обычного Sr измерялся в межлабораторном стандарте Массачусетского технологического института, США ($SrCO_3$, Эймер и Аменд, партия № 492327) – стандарт МТИ. Для изотопного анализа использовался раствор $Sr(NO_3)_2$, приготовленный из этой соли.

Методика измерений. Измерения производились на модернизированном масс-спектрометре МИ-1305 (Самсонов и др., настоящий сборник, с. 228). Для анализа Rb применялся одноленточный ионный источник с ионизатором из поликристаллического вольфрама толщиной 0.03 мм, а для анализа Sr – трехленточный ионный источник, ионизатор и испарители которого были изготовлены из рения толщиной 0.03 мм. Перед нанесением образца ионизатор одноленточного источника отжигался в откачном посту при вакууме $\sim 10^{-6}$ тор и температуре $\sim 1900^\circ K$ в течение часа. Как показал масс-спектрометрический анализ, при таком режиме тренировки из ленты полностью выжигаются разного рода загрязнения. Предварительный отжиг ионизатора и испарителей трехленточного источника не производился, так как было установлено, что в применявшейся для изготовления ленты рениевой фольге примеси рубидия незначительны. Прокипяченный в дистиллированной воде ионный источник сушился в термостате при температуре около $400^\circ K$. Образцы наносились на ленты при помощи полиэтиленового капилляра маленькими каплями, причем ленты во время нанесения подогревались до температуры $\sim 370^\circ K$. При подготовке Sr источника испаритель после нанесения образца в течение 10–15 сек. (до плавления образца) выдерживался при температуре около $1000^\circ K$. Эта процедура способствует окончательному обезвоживанию и обезгаживанию образца и его прочному закреплению на ленте. Кроме того, некоторые исследователи (Yamaguchi e. a., 1969) считают, что нанесение нитрата

стронция на горячую ленту уменьшает влияние изотопных эффектов, характеризующихся сильными вариациями изотопных отношений Sr в начале опыта. Небольшое растекание пробы по испарителю, наблюдавшееся обычно при нанесении образца Sr , не оказывает большого влияния на качество анализа (как в случае измерения изотопного состава Rb), поскольку при обработке данных в изотопные отношения вводится поправка на дискриминацию масс (см. ниже).

После нанесения образца источники собирались и юстировались по методике, изложенной в работе авторов (Самсонов и др., настоящий сборник, с. 228). Подготовленный таким образом ионный источник устанавливался в камере масс-спектрометра. Через 20–30 мин. после начала откачки вакуум, измеренный на входах высоковакуумных ловушек, составлял, как правило, $(1 \pm 3) \cdot 10^{-7}$ тор. При анализе Rb во всех опытах использовался унифицированный режим измерений; ток накала ионизатора по достижении рабочего вакуума увеличивался от 1.2 а на 0.1 а каждые 10 мин. Рабочая температура ионизатора составляла 750–800°K. Показателем хорошей воспроизводимости условий эксперимента служат малые вариации потенциалов на электродах источника от опыта к опыту: $\Delta V/V \leq 5\%$.

При анализе Sr после получения вакуума около 10^{-5} тор на ионизаторе устанавливалась температура примерно 1700°K, а на испарителях – 850°K, и источник обезгаживался в этом режиме в течение часа. Одновременно камера анализатора прогревалась при температуре около 500°K. Через час-полтора при вакууме $(1 \pm 3) \times 10^{-7}$ тор температура испарителя увеличивалась до появления достаточно интенсивной эмиссии, которая наблюдалась при двух температурных режимах испарителей: 1) $T_{\text{исп}} = 950\text{--}1000$ и 2) 1400–1450°K. В промежуточной области эмиссия была нестабильна и малоинтенсивна. Для измерений пригодны оба режима испарителей.

Для уменьшения влияния нелинейности регистрирующей системы интенсивность эмиссии в каждом опыте устанавливалась такой, чтобы измерение проводилось на постоянных участках динамического диапазона электрометрического усилителя.

В начале и конце опыта масс-спектры Rb и Sr записывались на ленте КСП-4 с целью учета взаимного наложения соседних пиков. Обычно коэффициент наложения K_n не превышал 0.1–0.2%.

$K_n \equiv \frac{\Delta_x(a/b)}{V_b} \cdot 100\%$, где $\Delta_x(a/b)$ – вклад пика a в пик b с интенсивностью V_b). Поправка измеренных изотопных отношений Rb и Sr на величину K_n производилась по формулам:

$$(85/87)' = \frac{(85/87)_и - \frac{\Delta_x(87/85)}{(87)_и}}{1 - \frac{\Delta_x(85/87)}{(87)_и}};$$

$$(87/86)' = \frac{(87/86)_и - \frac{\Delta_x(88/87)}{(86)_и}}{1 - \frac{\Delta_x(88/86)}{(86)_и}};$$

$$(86/88)' = (86/88)_и - \frac{\Delta_x(88/86)}{(88)_и},$$

где $(85/87)'$, $(87/86)'$ и $(86/88)'$ – исправленные на величину K_H изотопные отношения Rb^{85}/Rb^{87} , Sr^{87}/Sr^{86} и Sr^{86}/Sr^{88} ; $(85/87)_и$, $(87/86)_и$, $(86/88)_и$ – измеренные изотопные отношения Rb^{85}/Rb^{87} , Sr^{87}/Sr^{86} , Sr^{86}/Sr^{88} ; $\Delta_x(85/87)$, $\Delta_x(87/85)$, $\Delta_x(88/86)$ – вклад „хвостов“ пиков Rb^{85} , Rb^{87} и Sr^{88} соответственно в интенсивности пиков Rb^{87} , Rb^{85} , Sr^{87} и Sr^{86} , определяемые, как показано на рис. 1.

Собственно процедура измерения изотопного состава Rb состояла из 10 двусторонних разверток масс-спектра и занимала 10 мин., а Sr – из 18 двусторонних разверток и занимала 40 мин. Числовой материал объединялся в группы: 4 развертки в группе для Rb и 6 разверток в группе для Sr . При расчетах учитывался дрейф „нуля“ электрометрического усилителя.

В измеренные и исправленные на величину K_H изотопные отношения Sr^{87}/Sr^{86} можно ввести поправку на дискриминацию масс с помощью процедуры нормализации (Faure, Hurley, 1963; Cast, 1961), т.е. приведения измеренных отношений Sr^{86}/Sr^{88} к величине 0.1194 (A. Nier, 1938 г.). Эта процедура основана на том предположении, что дискриминационные эффекты в первом приближении пропорциональны разности

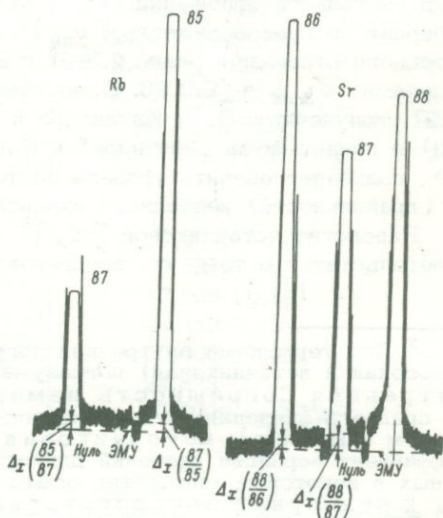


Рис. 1. Учет взаимного наложения соседних линий в масс-спектрах рубидия и стронция.

масс соответствующих изотопов. Введение нормализующей поправки можно считать обоснованным, если между многократно измеренными изотопными отношениями Sr^{87}/Sr^{86} и Sr^{86}/Sr^{88} существует корреляция. Существование такой корреляции при измерении изотопного состава обычного Sr на масс-спектрометре МИ-1311 было показано, например, в работе авторов (Горохов и др., 1968). Если правомерность нормализации доказана, то нормализованное значение $(Sr^{87}/Sr^{86})'_H$ определяется по формуле (Варшавская, Горохов, 1967):

$$(87/86)_H = (87/86)' \left[\frac{(86/88)' + 0.1194}{2 \cdot 0.1194} \right].$$

Результаты. Результаты изотопного анализа Rb и Sr приведены в табл. 1 (обычный Rb) и 2 (стандарт МТИ).

Перед статистической обработкой данные измерений исследовались на однородность по τ -критерию и на равноточность по критерию Кохрена (Налимов, 1960).

Полученные в результате измерений значения изотопных отношений подвергались двуступенчатому дисперсионному анализу, чтобы установить вклад дискриминационных процессов, происходящих в ионном источнике, в суммарную (приборную) ошибку измерений.

Из табл. 1 видно, что средняя внутренняя погрешность^x измерений изотопного отношения Rb^{85}/Rb^{87} ($\bar{\nu}$) составляет 0.06%, а приборная воспроизводимость $(\nu_{пр})^x$ - 0.19%. Среднее значение изотопного отношения равно 2.5991 с 95%-ными доверительными пределами $\varepsilon_{0.05} = \pm 0.0026$. Сопоставление величины со значением 2.5927, полученным Э. Д. Катанзаро и др. (Catanzaro e. a., 1969) и принятым за „истинное“ в Национальном бюро стандартов США, позволяет оценить уровень постоянных систематических ошибок (правильность) изотопного анализа Rb .

Равенство источниковой $[s_H]^2$ и приборной $s_{пр}^2$ дисперсий свидетельствует о том, что воспроизводимость измерений изотопного

^x Под терминами внутренняя погрешность и воспроизводимость (приборная и источниковая) подразумеваются следующие понятия: внутренняя погрешность измерений - коэффициент вариации среднего значения данного изотопного отношения, полученного в одном опыте (ν); источниковая воспроизводимость - коэффициент вариации значений данного изотопного отношения, полученных в некотором множестве опытов на одном ионном источнике $[\nu_H]$; приборная воспроизводимость - коэффициент вариации значений данного изотопного отношения, полученных в некотором множестве опытов на всех ионных источниках данного масс-спектрометра $[\nu_{пр}]$. (Аналогично определяются источниковая $[s_H]^2$ и приборная $s_{пр}^2$ дисперсии).

Таблица 1

Результаты измерения изотопного состава
обычного рубидия

Дата	Номер ион- ного ис- точника	Номер опыта	Изотопное отношение $Rb^{85} / Rb^{87} \bar{R}_{jk} \pm \bar{s}_{jk}$	\bar{v}_{jk}
1971				
2 XII	019	1502	2.5917 ± 0.0022	0.09
7 XII	064	1504	2.5955 ± 0.0018	0.07
9 XII	062	1505	2.5986 ± 0.0016	0.06
13 XII	019	1506	2.5953 ± 0.0012	0.05
14 XII	064	1507	2.6043 ± 0.0019	0.07
20 XII	019	1508	2.5937 ± 0.0018	0.07
23 XII	074	1509	2.6001 ± 0.0017	0.07
1972				
14 I	074	1515	2.5959 ± 0.0009	0.04
15 I	019	1516	2.5988 ± 0.0021	0.08
17 I	064	1517	2.6064 ± 0.0029	0.11
25 I	074	1527	2.6073 ± 0.0016	0.06
26 I	019	1528	2.5937 ± 0.0015	0.06
26 I	064	1529	2.6014 ± 0.0006	0.03
9 II	074	1534	2.5971 ± 0.0025	0.09
9 II	019	1535	2.6003 ± 0.0009	0.04
			\bar{R}	2.5991
			$\bar{s}(\bar{v})$	0.0016 (0.06)
			$s^2 \cdot 10^{-6}$	2.5312
			$[s_{и}]([v_{и}])$	0.005 (0.19)
			$[s_{и}]^2 \cdot 10^{-6}$	24.336
			$s_{пр}(v)_{пр}$	0.005 (0.19)
			$s_{пр}^2$	24.823
			$\epsilon_{0.05}$	$\pm 0.0026 (\pm 0.1\%)$

отношения Rb^{85} / Rb^{87} определяется главным образом величиной переменной дискриминации масс в ионном источнике. Точность измерения изотопных отношений Sr , как видно из табл. 2, составляет 0.04–0.07%. Приборная воспроизводимость отношения (Sr^{86} / Sr^{88}) и ненормализованного отношения (Sr^{87} / Sr^{86})¹ равна соответ-

Таблица 2

Результаты измерения изотопного состава обычного стронция (стандарт МТИ)

Дата, 1972	Номер опыта	Номер нон-ного источника	Изотопные отношения $Sr (\bar{r}_{jk} \pm \bar{s}_{jk})$					
			$(86/88)'$	\bar{v}_{jk}	$(87/86)'$	\bar{v}_{jk}	$(87/86)''_H$	\bar{v}_{jk}
28 I	1531	84	0.11954 ± 0.00010	0,083	0.70755 ± 0.00032	0,045	0.70796 ± 0.00034	0,048
1 II	1532	Л074	0.11936 ± 0.00005	0,042	0.70816 ± 0.00014	0,020	0.70804 ± 0.00013	0,019
4 II	1533	084	0.11911 ± 0.00007	0,057	0.70872 ± 0.00030	0,040	0.70786 ± 0.00021	0,03
29 III	1556	084	0.11940 ± 0.00004	0,034	0.70805 ± 0.00013	0,026	0.70805 ± 0.00018	0,026
3 IV	1558	84	0.12013 ± 0.00003	0,025	0.70586 ± 0.00026	0,038	0.70802 ± 0.00019	0,027
12 IV	1565	Л077	0.11926 ± 0.00003	0,025	0.70792 ± 0.00026	0,037	0.70785 ± 0.00027	0,038
25 V	1585	Л077	0.11930 ± 0.00015	0,13	0.70836 ± 0.00052	0,073	0.70806 ± 0.00053	0,07
13 VII	1614	084	0.11935 ± 0.00005	0,036	0.70819 ± 0.00018	0,030	0.70816 ± 0.00020	0,032
\bar{r}			0.11943		0.70778		0.70800	
$\bar{s}(\bar{v})$			0.00008 (0.07)		0.00026 (0.04)		0.00026 (0.04)	
$s^2 \cdot 10^{-8}$			0.6392		6.7592		6.7582	
$\left[\frac{s_H}{s_H} \right] \left[\frac{v_H}{v_H} \right]$			0.00019 (0.16)		0.00045 (0.07)		0.00011 (0.016)	
$\left[\frac{s_H}{s_H} \right]^2 \cdot 10^{-8}$			3.6034		20.2396		1.2048	
$s_{np}^2 (v_{np})$			0.0002 (0.17)		0.0008 (0.12)		0.00014 (0.02)	
$s_{np}^2 \cdot 10^{-8}$			3.9824		63.8365		1.9838	
$\varepsilon_{0.05}$			± 0.00017 ($\pm 0.14\%$)		± 0.00067 ($\pm 0.1\%$)		± 0.00012 ($\pm 0.017\%$)	

венно 0.17 и 0.12%. Наличие корреляции между этими изотопными отношениями хорошо иллюстрируется графиком, изображенным на рис. 2. Черные точки на этом графике соответствуют изотопным отношениям, вычисленным для групп из 6 разверток масс-спектра, а квадраты – средним значениям изотопных отношений в каждом опыте. Сплошная линия проведена через точку с координатами $R(87/86)' = 0.70778$ и $\bar{R}(86/88)' = 0.11943$ и является теоретиче-

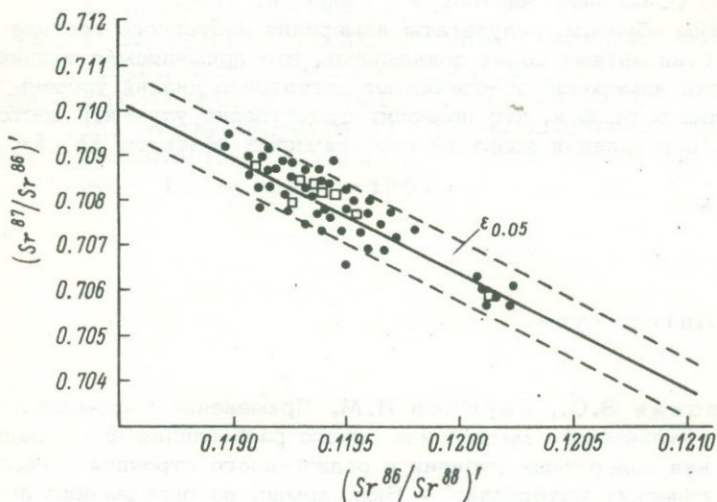


Рис. 2. График корреляции между изотопными отношениями Sr^{87}/Sr^{86} и Sr^{86}/Sr^{88} .

ской прямой дискриминации. Пунктирными линиями ограничен 95%-ный доверительный интервал ($\pm \epsilon_{0.05}$). Из графика видно, что точки, соответствующие экспериментальным данным, имеют тенденцию располагаться вдоль этой прямой. Эта тенденция особенно заметна для средних значений изотопных отношений (квадраты на графике). Достаточно сильная корреляция между измеренными (групповыми) изотопными отношениями $(Sr^{87}/Sr^{86})'$ и $(Sr^{86}/Sr^{88})'$ (коэффициент корреляции $r_k = -0.703$) обеспечила высокую эффективность нормализации. Приблизительная воспроизводимость нормализованных значений изотопного отношения $(Sr^{87}/Sr^{86})'_N$ составляет 0.02%. Среднее значение (из 8 опытов) $(Sr^{87}/Sr^{86})'_N$, равное 0.70800 ± 0.00012 (95%-ный доверительный интервал), совпадает со значением, считающимся лучшим для стандарта МТИ (Fairbairn

е. а., 1967). Учитывая это, мы можем сказать, что для нормализованных изотопных отношений Sr постоянная систематическая ошибка отсутствует.

Сравнение приборных $s_{\text{пр}}^2$ и источниковых дисперсий $[s_{\text{и}}]^2$ для всех изотопных отношений Sr по F -критерию (Налимов, 1960) показывает, что они не отличаются друг от друга для уровня значимости 0.01. Как и для анализа Rb, это подтверждает мнение о том, что основной причиной дискриминации масс при масс-спектрометрических измерениях являются процессы, происходящие в ионном источнике (Самсонов, настоящий сборник, с. 221).

Таким образом, результаты измерения изотопного состава Rb и Sr в стандартных солях показывают, что применяемая техника и методика измерений обеспечивают достаточно низкий уровень инструментальных ошибок, что позволит существенно улучшить достоверность определения возраста геологических объектов Rb - Sr методом.

Литература

- Варшавская Э.С., Горохов И.М. Применение масс-спектрометрического метода изотопного разбавления для определения содержания рубидия и радиогенного стронция в геологических материалах. - Бюл. комис. по определению абс. возраста геол. формаций, 1967, вып. 8, с. 87.
- Горохов И.М., Кутявин Э.П., Самсонов С.П. Измерение изотопного состава стронция в некоторых стандартных солях. - В кн.: Второй симпозиум по применению стабильных изотопов в геохимии. Тезисы докл. М., изд. ГЕОХИ АН СССР, 1968, с. 32.
- Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.
- Самсонов С.П. Дискриминация масс в твердофазном ионном источнике масс-спектрометра. - Настоящий сборник, с. 221.
- Самсонов С.П., Горохов И.М., Кутявин Э.П. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для прецизионного изотопного анализа рубидия и стронция. - Настоящий сборник, с. 228.
- atanzaro E.J., Murphy T.J., Garner E.L., Shields W.R. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of terrestrial rubidium. - Nat. Bur. Stands. J. Res., 1969, vol. 73A, p. 511.

Fairbairn H.W., Moorbath S., Ramo A.O., Pinson W.H., Hurley P.M. Rb-Sr age of granitic rocks of Southeastern Massachusetts and the age of the Lower Cambrian at Hoppin Hill. - Earth Planet. Sci. Lett., 1967, vol. 2, N 4, p. 321.

Faure G., Hurley P.M. The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalts: Application to the origin of igneous rocks. - J. Petrol., 1963, vol. 4, N 1, p. 62.

Gast P.W. The rubidium-strontium method. Ann. N 4. - Acad. Sci., 1961, vol. 91, p. 181.

Yamaguchi M., Yanagi T., Hamamoto R. Some technical aspects of the rubidium-strontium geochronology. - Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. D. Geology, 1969, vol. 14, p. 437.

РЕФЕРАТЫ

УДК 661.39

Шуколюков Ю.А., Ашкинадзе Г.Ш., Верховский А.Б., Шарифзаде В.Б. Геохимия изотопов неона. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 5-45.

Обобщены все современные данные о геохимии изотопов неона. Показано, что земной неон - смесь нескольких компонентов различного происхождения: солнечного, планетарного, радиогенного. Вариации изотопного состава неона в минералах достигают сотен процентов. В природных газах соотношение изотопов неона существенно меняется в зависимости от генезиса газа. Наблюдается сильное фракционирование изотопов неона при его миграции из кристаллической структуры в газовую фазу. Изотопные аномалии неона могут найти применение как при исследовании теоретических проблем эволюции вещества Земли, так и при решении практических поисковых задач.

Илл. - 12, табл. 10, библи. - 64 назв.

УДК 546.293

Морозова И.М., Шуркина Л.К., Спригсон В.Д. Масс-спектральный термический анализ породообразующих минералов (аргонография биотитов). - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 46-67.

Систематизированы результаты по аргонографии биотитов. Проведено сравнительное изучение аргонограмм биотитов неизмененных, термически измененных и подвергнутых химическим изменениям. Характер аргонограммы биотитов предлагается в качестве критерия достоверности К-Аг значений возраста.

Илл. - 16, табл. - 1, библи. - 14 назв.

УДК 523.51

Левский Л.К., Комаров А.Н. Изотопы гелия, неона и аргона в троилитовых и шрейберзитовых включениях Сихотэ-Алинского метеорита. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1947, с. 67-79.

Изотопный состав и содержание гелия, неона и аргона изучались методом ступенчатого отжига. Отношение He^4/He^3 в троилите из различных фрагментов метеорита варьирует от 6.90 до 30.5. Это же отношение для металлической фазы изменяется от 4.00 до 4.65. Абсолютное содержание избы-

точного He^4 составило $(560-1050) \cdot 10^{-8}$ сс STR/g. Концентрация урана в троилите, измеренная методом треков осколков деления, равна $0.9 \cdot 10^{-9}$ (для внутренних частей кристалла троилита) и $1.4 \cdot 10^{-9}$ г/г (для внешних). Результаты ступенчатого отжига противоречат возможности первичного происхождения избытка He^4 . Более вероятным является радиогенное происхождение избытка He^4 . При некоторых допущениях абсолютный возраст троилита может быть $5.9 \cdot 10^9$ лет. Результаты по изучению спаллогенных изотопов аргона, неона и гелия несколько отличны от данных, получаемых на ускорителях.
Илл. - 2, табл. 2, библи. - 20 назв.

УДК 546.291

Голстихин И.Н., Прасолов Э.М., Хабарин Л.В., Азбель И.Я. Оценка коэффициента диффузии гелия в кристаллическом кварце. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., "Наука", Ленингр. отд., 1974, с. 79-90.

Предложена методика определения коэффициента диффузии гелия в природных кристаллах кварца, основанная на установленном экспериментально различии изотопного отношения He^3/He^4 в кристаллической решетке и в микровключениях. Для исследованного образца сотового кварца (Вольный) примерно определено значение коэффициента диффузии гелия $D \approx 10^{-19}$ см².сек⁻¹.
Илл. - 2, библи. - 6 назв.

УДК 546.291

Голстихин И.Н., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Эрлих Э.Н. Изотопный состав гелия в ультраосновных ксенолитах из вулканогенных пород Камчатки. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., "Наука", Ленингр. отд., 1974, с. 90-104.

Измерен изотопный состав гелия, выделенного при ступенчатом нагреве в вакууме ксенолитов ультраосновных пород (Камчатка, Антарктида, Шпицберген, Исландия). Для всех образцов характерно высокое отношение $\text{He}^3/\text{He}^4 \approx (2 \pm 40) \cdot 10^{-6}$; в этом же диапазоне изменяется отношение He^3/He^4 в вулканических газах (Камчатка, Курильские острова, Исландия). Отношение в температурных фракциях либо остается примерно постоянным, либо увеличивается с нагревом образца. Содержание He^4 в ксенолитах варьирует в пределах $(1 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ см³.г⁻¹. Подробно рассматривается вопрос о природе гелия в ксенолитах; показано, что наиболее вероятным является предположение о сохранении Землей небольшой части первичного гелия; его современное содержание составляет $\sim 10^{-9}$ см³.г⁻¹.

Табл. 3, библи. - 29 назв.

Морозова И.М., Алферовский А.А., Яковлева С.З. Диффузия изотопов лития и калия в природных алюмосиликатах. – В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 105–130.

Исследовался изотопный состав лития и калия в природных алюмосиликатах при процессах их диффузионного привноса, выноса и массопереноса через границу двух сред. Для изучения изотопного состава использовался метод термояонной эмиссии. Обнаруженные изотопные смещения не превышают 5% при среднеквадратичной ошибке воспроизводимости для лития < 0.5 , для калия $< 1\%$.

Илл. – 8, табл. 11, библи. – 13 назв.

УДК 550.42

Комаров А.Н. Радиобарит как природный индикатор мигрирующего радия. – В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 131–138.

В рудах уранового месторождения обнаружен и исследован с помощью метода альфа-микрорадиографии радиобарит с высоким содержанием радия. Установлено, что радий находится на поверхности кристаллов и зерен гипогенного барита, причем внедрение радия в кристаллическую структуру минерала происходило, по-видимому, в результате процессов адсорбции в поверхностном слое. Содержание радия на поверхности радиобарита, по данным микрорадиографии, достигает $6.3 \cdot 10^{-8}$ г/см² и для обнаруженных мелких зерен соответствует 0.088% вес. радия, что является наиболее высоким значением для природных образований, содержащих радий. Гипогенный барит в определенных геохимических условиях можно рассматривать как чувствительный природный индикатор на мигрирующий радий.

Илл. – 2, табл. – 2, библи. – 7 назв.

УДК 550.42

Яковлева С.З., Шарков Е.В. Калий и рубидий в древнейших породах комплекса Мончетундры, Кольский полуостров. В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 139–162.

Изучалась распространенность калия и рубидия в основных и ультраосновных породах комплекса Мончетундры, Кольский полуостров. Содержание калия варьирует от 0.009 до 0.315%, рубидия – от 0.4 до 8.8 γ /г. Отмечаются две группы K/Rb отношений: одна – с максимумом значений от 300 до 400, приурочена к нижней габбро-норитовой части разреза; другая – с максимумом значений 600–800, характерна для верхней габбро-лабрадоритовой части разреза. Разбираются возможные причины наблюдаемых вариаций

K/Rb отношений. Высказывается предположение, что изменение K/Rb отношений обусловлено меняющейся минералогией исследуемых объектов, а появление высоких K/Rb отношений связано с дискриминацией рубидия плагиоклазами.

Илл. - 8, табл. - 5, библи. - 47 назв.

УДК 550.42

Яковлева С.З. Вариации K/Rb отношений в основных породах из различных геотектонических районов. В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 163-176.

Сравниваются K/Rb отношения в однотипных породах траппов Сибирской платформы и основных эффузивов печенгской серии. Несмотря на то что исследуемые объекты характеризуются близкими концентрациями калия и рубидия, вариации K/Rb отношений в эффузивах Печенги более значительны, чем в породах Сибирской платформы. По-видимому, это обусловлено различной геотектонической обстановкой, в которой формировались основные эффузивы.

Илл. - 3, табл. 3, библи. - 19 назв.

УДК 621.039.86

Варшавская Э.С., Горохов И.М. Вариации отношения Sr^{87}/Sr^{86} в процессах зарождения и эволюции базальтовых магм. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 176-192.

Целью статьи является анализ факторов, влияющих на изотопный состав стронция в базальтовых магмах в процессе их образования и эволюции. На основании литературных данных приведены модели образования базальтовых магм (с точки зрения вариаций изотопного состава стронция). Указывается на гетерогенность верхней мантии в смысле изотопного отношения Sr^{87}/Sr^{86} . Рассматриваются следующие причины, вызывающие изменения отношения Sr^{87}/Sr^{86} в процессе развития базальтовых магм: 1) различные контаминации (ассимиляция сиалических пород, селективная контаминация, миграция радиогенного стронция); 2) накопление радиогенного стронция в дифференцированном магматическом очаге.

Илл. - 5, табл. - 4, библи. - 29 назв.

Крылов И.Н., Лобач-Жученко С.Б. О поведении рубидия и стронция при процессах регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., "Наука", Ленингр. отд., 1974, с. 192-207.

Рассматривается геохимия рубидия и стронция при прогрессивном региональном метаморфизме (на примере Северного Приладожья и Северо-Байкальского нагорья) и при высокотемпературном диафорезе (на примере Юго-Западного Прибайкалья, кольской и беломорской серий Балтийского щита). Использовано около 500 количественных определений содержаний рубидия и стронция в породах, выполненных рентгеноспектральным методом. Показано, что прогрессивный региональный метаморфизм и сопровождающий его ультраметаморфизм протекают в условиях закрытой по отношению к рассматриваемым элементам системы, тогда как при высокотемпературном диафорезе происходит приток рубидия и калия.

Табл. - 8, библиогр. - 16 назв.

УДК 543.426

Крылов И.Н. Применение рентгеноспектрального метода для определения рубидия и стронция в горных породах. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., "Наука", Ленингр. отд., 1974, с. 207-214.

Рассматриваются методические вопросы определения малых содержаний рубидия и стронция и Rb/Sr отношений в породах, используемых в $Rb-Sr$ геохронологии. Приведено описание методических приемов для введения поправок на интенсивность фона и вещественный состав анализируемых проб. Оценка точности полученных результатов сделана с помощью 19 проб, предварительно проанализированных методом изотопного разбавления.

Илл. - 2, табл. 3, библиогр. 5 назв.

УДК 543.423 : 543.225

Яковлева С.З., Шейнина Г.А. Применение пламенной фотометрии для определения малых количеств рубидия в основных и ультраосновных породах. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., "Наука", Ленингр. отд., 1974, с. 214-221.

Исследовалась возможность определения кларковых концентраций рубидия методом пламенной фотометрии. Проверено влияние Ca , Mg , Al , Fe , K и Na на излучение рубидия. Произведена оценка чувствительности, точности (воспроизводимости) и правильности анализа. Показано, что используемый пламенно-фотометрический метод определения рубидия вполне удовлетворяет большинству геохимических задач.

Илл. - 4, табл. 3, библиогр. - 14 назв.

Самсонов С.П. Дискриминация масс в твердофазном ионном источнике масс-спектрометра. — В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 221–227.

Рассмотрены причины, вызывающие дискриминацию масс в твердофазном ионном источнике масс-спектрометра. Изложены требования к конструкции ионного источника с поверхностной ионизацией и к методике изотопного анализа, выполнение которых дает возможность минимизировать и стабилизировать дискриминационные эффекты в ионном источнике и существенно улучшить воспроизводимость измерения изотопных отношений рубидия и стронция.

Илл. — 1, библи. — 10 назв.

Самсонов С.П., Горохов И.М., Кутявин Э.П. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для прецизионного изотопного анализа рубидия и стронция. — В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 228–240.

Изложены причины, по которым серийно выпускаемый масс-спектрометр МИ-1305 не может обеспечить требуемой для решения современных задач геохронологии и геохимии точности измерений изотопных отношений. Описаны усовершенствования, введенные в аналитическую и измерительную части масс-спектрометра и изложены некоторые методы регулировки прибора, позволившие значительно улучшить качество измерений и повысить производительность изотопного анализа.

Илл. — 9, библи. — 10 назв.

Самсонов С.П., Кутявин Э.П., Горохов И.М. Изотопный состав рубидия и стронция в стандартных солях. — В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., „Наука“, Ленингр. отд., 1974, с. 240–249.

Описана методика и приводятся результаты измерений изотопного состава рубидия и стронция в некоторых стандартных солях. В качестве образца стандартного рубидия использовался раствор сульфата рубидия (о.с.ч.), а в качестве образца стронция — межлабораторный стандарт Массачусетского технологического института, США (карбонат стронция, Эймер и Аменд, партия № 492327). Измерения проводились на модернизированном масс-спектрометре МИ-1305. При обработке данных измерений в изотопные отношения вводились разного рода поправки и применялась процедура нормализации. Полученные данные подвергались двуступенчатому дисперсионному анализу, чтобы установить вклад дискриминационных процессов, происходящих в различных элементах масс-спектрометра в суммарную погрешность измерения. Показано, что внутренняя погрешность измерений изотопного состава рубидия и стронция (внутри одного опыта) не превышает 0,06% (коэффициент вариации), а воспроизводимость измерений составляет 0,12–0,19% для изотопных отношений рубидия и ненормализованных отношений стронция и 0,02% — для нормализованного отношения $\delta r^{87} / \delta r^{86}$.

Илл. — 2, табл. — 2, библи. — 10 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие	3
Шуклюков Ю.А., Ашкинадзе Г.Ш., Верховский А.Б., Шариф-заде В.Б. Геохимия изотопов неона	5
Морозова И.М., Шуркина Л.К., Спрингсон В.Д. Масс-спектральный термический анализ породообразующих минералов (аргонография биотитов)	46
Левский Л.К., Комаров А.Н. Изотопы гелия, неона и аргона в трюлитовых и шрейберзитовых включениях Сихотэ-Алинского метеорита	67
Толстихин И.Н., Прасолов Э.М., Хабарин Л.В., Азбель И.Я. Оценка коэффициента диффузии гелия в кристаллическом кварце	79
Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Эрлих Э.Н. Изотопный состав гелия в ультраосновных ксенолитах из вулканогенных пород Камчатки	90
Морозова И.М., Алферовский А.А., Яковлева С.З. Диффузия изотопов лития и калия в природных алюмосиликатах	105
Комаров А.Н. Радиобарит как природный индикатор мигрирующего радия	131
Яковлева С.З., Шарков Е.В. Калий и рубидий в древнейших породах комплекса Мончетундры, Кольский полуостров	139
Яковлева С.З. Вариации K/Rb отношений в основных породах из различных геотектонических районов	163
Варшавская Э.С., Горохов И.М. Вариации отношения $87\text{Sr} / 86\text{Sr}$ в процессах зарождения и эволюции базальтовых магм	176
Крылов И.Н., Лобач-Жученко С.Б. О поведении рубидия и стронция при процессах регионального метаморфизма и ультраметаморфизма	192
Крылов И.Н. Применение рентгеноспектрального метода для определения рубидия и стронция в горных породах	207
Яковлева С.З., Шейнина Г.А. Применение пламенной фотометрии для определения малых количеств рубидия в основных и ультраосновных породах	214
Самсонов С.П. Дискриминация масс в твердофазном ионном источнике масс-спектрометра	221
Самсонов С.П., Горохов И.М., Кутявин Э.П. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для прецизионного изотопного анализа рубидия и стронция	228
Самсонов С.П., Кутявин Э.П., Горохов И.М. Изотопный состав рубидия и стронция в стандартных солях	240
Рефераты	250

1 р. 68 к.

1108



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ