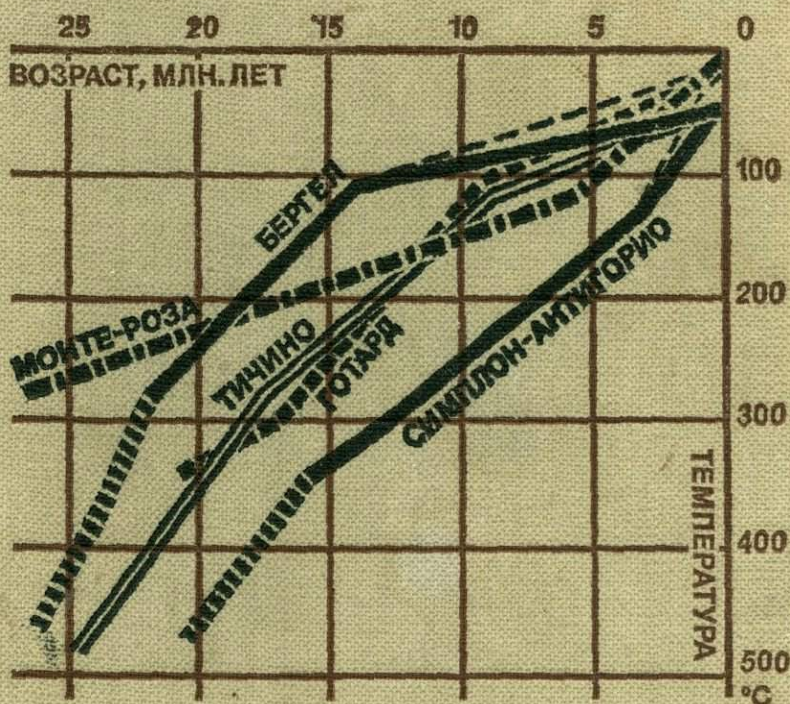


ИЗОТОПНАЯ ГЕОЛОГИЯ



Lectures in
Isotope Geology

Edited by
E. Jäger and J. C. Hunziker

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York 1979

ИЗОТОПНАЯ ГЕОЛОГИЯ

Под редакцией
Э. Йегера, Й. Хунцикера

Перевод с английского А. П. Платуновой
под редакцией И. В. Чернышева,
И. М. Горохова

4489



МОСКВА «НЕДРА» 1984

Изотопная геология/ Под ред. Э. Йегера и И. Хунцикера — Пер. с англ.— М.: Недра, 1984 — 333 с. Пер. изд.: ФРГ, 1979.

Показано современное состояние изотопной геохронологии и геохимии изотопов. Даны физические и геохимические основы методов изотопного датирования — уран-свинцового, рубидий-стронциевого, калий-аргонового, метода треков деления, радиоуглеродного — и их применение для определения возраста пород. Освещена эволюция изотопных систем в мантии как источника коровых пород и рудного вещества. Изложена методология региональных геохронологических исследований. Рассмотрено использование изотопных отношений легких элементов для познания генезиса пород и месторождений полезных ископаемых.

Для специалистов, занимающихся применением и развитием изотопных методов в геологии.

Табл. 10, ил. 149, список лит.— 590 назв.

© by Springer-Verlag
Berlin Heidelberg, 1979
Printed in Germany
All Rights Reserved.
Authorized translation
from English language
edition published by
Springer-Verlag.

Berlin — Heidelberg — New York

© Перевод на русский язык, «Недра», 1984

Предисловие

Наши коллеги из франкоязычной части Швейцарии и прежде всего Комитет третьего цикла (Науки о Земле) оказали нам честь, пригласив прочитать в 1977 г. курс лекций по изотопной геологии. Этим курсом, получившим название «Значение и интерпретация изотопных данных», преследовалась цель ознакомить молодых специалистов и аспирантов геологического профиля из западношвейцарских университетов с предметом изотопной геологии.

Такой курс обычно состоит из двух частей: лекций и экскурсий. Двухнедельный курс лекций мы провели в марте 1977 г. в Минералогическом институте при Бернском университете. Первая неделя была посвящена главным образом рассмотрению методов датирования, а вторая — поведению стабильных изотопов. В июле 1977 г. в ходе экскурсии по Центральным и Западным Альпам появилась возможность продемонстрировать результаты проведенного курса.

Хотя такой обзор, вероятно, представляет интерес и для более широкого круга специалистов, следует подчеркнуть, что ряд статей, в частности, материалы по Альпам, Шварцвальду и Европейскому региону, носят более локальный характер. Впрочем, мы считаем, что и эти работы могут быть интересны как типичные примеры по этим регионам.

Нам хотелось бы сердечно поблагодарить наших франкоязычных коллег за то, что они доверили нам продемонстрировать весь этот сложный материал в рамках курса лекций третьего цикла.

Однако прежде всего мы благодарим специалистов, откликнувшихся на наше предложение. Они не только прочитали очень хорошие лекции и предоставили полные материалы (в целом свыше 400 с.), но и подготовили их к публикации. Ответственность за содержание отдельных статей целиком лежит на их авторах.

В настоящей книге, аналогично тому как это было сделано в курсе лекций, имеются два раздела: первый посвящен определению возраста, а второй стабильным изотопам.

Книга в целом скорее предназначена для специалистов — геологов, которые нуждаются в информации относительно возможностей изотопной геологии.

Январь 1979 г. Э. Йегер, Й. Хунцикер

Введение в геохронологию

Предмет геохронологии — определение возраста геологических событий. Хотя первоначально этот термин применялся для оценки геологического времени, базирующейся на скоростях осадконакопления, в настоящее время он обычно относится к датированию геологических событий и объектов, основанному на процессах радиоактивного распада и спонтанного деления ряда элементов.

Геохронология находится на стыке нескольких наук — геологии, физики и химии. Проблемы геохронологии как науки имеют два аспекта: один из них связан с весьма сложной аналитической методикой определения возраста, а другой — с теоретическим и интуитивным подходом при интерпретации данных в геологии. Тем самым, геохронология представляет собой идеальный случай с точки зрения взаимодействия специалистов разного профиля. Методическая сторона геохронологии охватывает обширную область — от химии рассеянных элементов до масс-спектрометрических измерений с применением электроники и вычислительной техники. Последняя, но отнюдь не самая маловажная составная часть этих исследований, — выделение минералов и вся методика минералогического анализа. За последние годы точность возрастных определений существенно возросла, до известной степени в результате толчка, вызванного необходимостью анализировать лунный материал.

В хорошо организованной лаборатории определение возраста представляет собой рядовую процедуру, но поддерживать нормальный ритм работы лаборатории и при этом заботиться о повышении точности анализа не очень простое дело. Получив значение возраста, геохронолог сталкивается с новой проблемой: интерпретацией геохронологических данных. Правильно истолковать эти данные подчас столь же трудно, сколь и получить сами возрастные результаты. В последние годы были разработаны модели интерпретации возрастов, основанные на оценках возрастных данных, полученных по хорошо изученным районам (см. статью Э. Йегер «Rb-Sr метод»). Хотя такие модели интерпретации до определенной степени применимы в других областях со сходным геологическим строением, все же для каждого обособленного региона рекомендуется разработать конкретную модель. И это не является недостатком геохронологических исследований. Известно, что различные минералы или породы представляют собой разную по своему характеру информацию. Рассмотрение всего комплекса имеющихся данных позволит узнать о геологической истории ка-

кого-то региона больше, чем просто время формирования минерала или породы.

Прежде всего геохронологические исследования должны ответить на вопрос о времени проявления конкретного геологического события. Однако в задачу геохронологии входит и ответ на вопрос, подвергались ли минерал или порода влиянию более поздних процессов и в какой степени. К наиболее важным параметрам, контролирующим возрастные данные, относятся температура и наличие жидкой фазы. Их влияние может быть оценено при проведении геохронологических исследований, и геохронологические данные могут быть использованы при построении изоград метаморфизма.

Таким образом, широкое применение и важность геохронологических исследований для геологии очевидны. Сказанное справедливо не только по отношению к докембрийским регионам, где возрастные данные являются единственным ключом к расшифровке истории их развития, но и по отношению к геологически хорошо изученным молодым областям, таким, как, например, Японские острова или альпийские зоны, где геохронологическое изучение во многом способствовало глубокому пониманию эволюции земной коры этих регионов. Итак, геохронология и изотопная геология составляют, или во всяком случае должны составлять, неотъемлемую часть наук о Земле.

1. ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА

В основе наиболее распространенных методов изотопного датирования: K-Ar, Rb-Sr и U-Th-Pb лежит радиоактивный распад изотопов ^{40}K , ^{87}Rb , ^{235}U , ^{238}U и ^{232}Th . Реже применяются методы определения возраста, базирующиеся на распаде ^{147}Sm ^{187}Re , а также других изотопов радиоактивных рядов U и Th, которые используются преимущественно для датирования океанических осадков. Последние не рассматриваются в предлагаемой книге. Еще один метод — метод треков, основанный на спонтанном делении ^{238}U , в настоящее время приобретает значение не только в геохронологии, но и в археологии [см. статьи Вагнера и Несера в данной книге].

Скорость радиоактивного распада, а тем самым и ход геохронологических часов, зависит только от стабильности ядер радиоактивных элементов: она не может изменяться под воздействием таких внешних факторов, как давление или температура. Однако, строго говоря, природа химической связи оказывает некоторое слабое влияние на постоянные распада некоторых радиоактивных изотопов, но оно пренебрежимо мало по сравнению с точностью измерения возрастов. Таким образом, можно принять, что радиоактивные часы идут с постоянной скоростью, не зависящей от каких-либо геологических факторов.

Число атомов ΔN , распадающихся за какой-то интервал времени Δt , пропорционально только общему числу имеющихся атомов N :

$$\Delta N/\Delta t = \lambda N, \quad (1)$$

или:

$$\Delta N/N = -\lambda t, \quad (2)$$

где λ — константа распада.

Интегрируя уравнение (2), получаем

$$\ln N = -\lambda t + C, \quad (3)$$

в котором надо определить константу C . В начале радиоактивного распада — в нулевой момент времени t число радиоактивных атомов можно принять равным N_0 , и константа C отсюда должна быть равна $\ln N_0$. Следовательно,

$$\ln N = -\lambda t + \ln N_0; \quad (4)$$

$$\ln N/N_0 = -\lambda t; \quad (5)$$

$$N/N_0 = e^{-\lambda t}; \quad (6)$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (7)$$

Уравнение (7) — хорошо известный закон радиоактивного распада. Из уравнения (5) выводится формула расчета возраста: $t = 1/\lambda \ln N_0/N$. В момент времени $t=0$ в системе присутствуют только материнские радиоактивные атомы, число которых равно N_0 ; через t лет останется M материнских атомов и накопится D дочерних атомов. Следовательно,

$$M + D = N_0, \quad N = M;$$

$$t = 1/\lambda \ln(1 + D/M). \quad (8)$$

Скорость радиоактивного распада конкретного изотопа выражается либо через константу распада λ , либо через период полураспада $t_{1/2}$. После того как пройдет время, равное периоду полураспада, число радиоактивных атомов уменьшится ровно наполовину, уравниваясь с числом дочерних атомов, т. е. $M = D$. Таким образом, из уравнения (8) выводится соотношение между периодом полураспада и постоянной распада:

$$t_{1/2} = \ln 2/\lambda. \quad (9)$$

Если период полураспада значительно больше измеряемого возраста, как например, в случае альпийских образований (10×10^6 год), датироваемых Rb-Sr методом (период полураспада $48,8 \times 10^9$ год), D/M гораздо меньше единицы, и поэтому:

$$\ln(1 + D)/M \cong D/M \quad \text{и} \quad t \cong D/\lambda M. \quad (10)$$

Уравнение (10) дает значения возраста с хорошим приближением.

В идеальном случае в минерале при его кристаллизации содержится только элемент с радиоактивным материнским изото-

пом и отсутствует полностью дочерний элемент. Кроме того, необходимо принять, что непосредственно после формирования минерала содержания этих двух элементов изменились только путем радиоактивного распада, т. е. минерал или порода должны были оставаться закрытой системой со времени своего образования по настоящий момент в отношении как материнских, так и дочерних элементов.

Первое условие, т. е. изначальное присутствие только материнских изотопов без дочерних, никогда не реализуется. Поскольку масс-спектрометрический анализ не позволяет отличить изотоп, возникший при радиоактивном распаде — радиогенный изотоп, от идентичного изотопа, присутствующего в обычном элементе, то измеряется их общее содержание. Для определения содержания радиогенного изотопа из общего количества нужно вычесть количество обычного изотопа. При этом необходимо знать точную концентрацию последнего в обычном элементе, что не всегда возможно. Тем самым, при изотопном датировании отношение материнского элемента к дочернему должно быть по возможности высоким, причем чем моложе возраст, тем выше отношение.

Во всех методах определения возраста, и особенно Rb-Sr и U-Th-Pb, недостаточно высокое отношение материнских изотопов к дочерним является фактором, ограничивающим выбор подходящих для датирования минералов. Так, измерения возраста третичных образований Rb-Sr методом могут проводиться только по биотитам и фенгитам. Палеозойские объекты можно датировать при отношениях Rb/Sr на порядок меньших, поэтому часто пригодными оказываются породы в целом и мусковиты.

Другое условие, т. е. существование закрытой системы по отношению к материнским и дочерним изотопам в течение всего периода времени, тоже редко реализуется. Дочерние изотопы Ag, Sr и Pb являются второстепенными элементами минерала, в котором они образовались. Более того, в кристаллической структуре радиогенный изотоп замещает материнский. Такое замещение одного элемента другим ведет к иным размерам, зарядам и интенсивности поляризации решетки, что может вызвать предпочтительную потерю дочернего компонента без существенного изменения кристалла. Полная потеря дочернего изотопа должна привести к «новой установке» геохронологических часов, т. е. к полному «омоложению». И в геохронологии это совсем не редкий случай. Такие процессы могут иметь место, особенно в кристаллических породах, в условиях повышенных температур или метаморфизма низкой степени, который не удастся выявить другими методами. С этой точки зрения геохронологические методы имеют перед ними преимущество (см. статью Э. Йегер «Rb-Sr метод»).

Константы распада радиоактивных изотопов, используемых для вычисления возраста, определены достаточно точно, и по-

грешность здесь составляет 1—2 %. В последние годы различные лаборатории использовали разные константы, при этом две константы ^{87}Rb отличались на 5 %. В 1976 г. была достигнута договоренность относительно единых констант, рекомендованных к использованию. (см. Подкомиссия по геохронологии: Рекомендация к использованию единых констант в геохронологии и космохронологии: EPSL (Earth and Planetary Science Letters v. 36, pp. 359—362). Эти константы следующие.

Уран $\lambda(^{238}\text{U}) = 1,55125 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$.

$\lambda(^{235}\text{U}) = 9,8485 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$.

Атомное $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$.

Торий $\lambda(^{232}\text{T}) = 4,9475 \times 10^{-11}$ год $^{-1}$.

Рубидий $\lambda(^{87}\text{Rb}) = 1,42 \times 10^{-11}$ год $^{-1}$.

Атомные отношения $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb} = 2,59265$;

$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$; $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,056584$.

Калий $\lambda(^{40}\text{K}_{\beta-}) = 4,962 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$;

$\lambda(^{40}\text{K}_{\epsilon}) + \lambda(^{40}\text{K}_{\epsilon}) = 0,581 \times 10^{-10}$ год $^{-1}$.

Распространенности изотопов в атомных долях:

$^{39}\text{K} = 93,2581$ %; $^{40}\text{K} = 0,01167$ %; $^{41}\text{K} = 6,7302$ %.

Атомные отношения атмосферного $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$.

При использовании метода треков деления употребляются значения констант распада, различающиеся более чем на 15 % (см. статью Несера «Определение возраста...»).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА

Всем геохронологам хорошо известна традиционная фраза: «Не могли бы Вы сделать для меня одно-два определения возраста?» Как правило, гораздо лучше отказаться сразу. В большинстве случаев требуется в десять раз больше данных, чтобы объяснить два первых результата, а геологи часто недооценивают предпринятые усилия и объем работы, сопряженный с получением возрастных датировок.

Однако если геолог предлагает свое сотрудничество для решения определенной геологической проблемы с помощью изотопного датирования, геохронолог, работающий в данном регионе, должен по возможности принять это предложение. Даже если геохронолог имеет геологическое образование, сотрудничество с геологом ему полезно. Геолог обычно значительно лучше знает конкретный район и геологические проблемы, но при этом он должен быть готов провести более углубленные геологические и минералогические исследования, которые могут оказаться необходимыми для интерпретации данных.

Совместная работа обычно начинается в поле, где соответствующий отбор проб осуществляется сообща геологом и гео-

хронологом. Вместе они могут лучше оценить, какой образец пригоден для намечаемого к использованию метода и решения геологической проблемы.

Как именно следует провести детальное опробование, выясняется обычно только после получения первых результатов. При интерпретации возрастных данных необходимо принимать во внимание весь комплекс геологической информации, но сама эта интерпретация возможна лишь в том случае, если она базируется на ясной возрастной картине. Объем работы, требуемый для получения такой ясности, определяется геологической ситуацией. В общем случае надо применять несколько методов. Небольшое число измерений возраста, а тем более одно возрастное значение просто бессмысленны. Впрочем, несколько иначе обстоит дело с U-Pb методом. Данные этого метода, полученные по серии цирконов, извлеченных из одной породы, могут датировать два геологических события (см. статью Гебауэра и Грюненфельдера «U-Th-Pb датирование...»). Однако датирование серии цирконов требует таких же затрат времени, что и несколько K-Ar или Rb-Sr измерений. Хотя U-Pb метод и обеспечивает определенный внутренний контроль поведения открытой изотопной системы, но все же он не должен быть единственным методом, применяемым в том или ином конкретном регионе.

Как правило, процесс разделения минералов — трудоемкая операция, и в данном случае помощь геолога может оказаться весьма ценной, но проводить такое разделение следует в геохронологической лаборатории. Там такие операции как дробление, растирание, просеивание и другие методы сепарации минералов (выделение тяжелых минеральных фракций на вибро-стопах и в тяжелых жидкостях) являются рядовыми процедурами. Практикуются еще магнитная сепарация и вибрация, при которой изометричные зерна отделяют от чешуйчатых. Дробление проб, просеивание и особенно растирание производятся в помещениях, оборудованных специальным вентиляционным устройством. Необходимо предпринимать особые предосторожности во избежание перекрестного загрязнения образцов: между обработкой разных проб производится тщательная очистка всего использованного оборудования. Геохронолог обычно отдает себе отчет в отношении существования проблемы «памяти», которая особенно остро стоит при датировании цирконов. Довольно часто из большого количества породы после обогащения приходится вручную извлекать очень малые количества циркона — порядка десятков миллиграммов. Если все оборудование, предназначенное для сепарации минералов, очищено недостаточно тщательно, то от предыдущих более богатых цирконом проб могут остаться миллиграммовые количества циркона. Для определения возраста, особенно Rb-Sr и U-Pb методами, требуются очень чистые минеральные концентраты.

Если при проведении совместных исследований геолог изъявит желание принять участие, помимо выделения минералов, и в других экспериментальных работах, его с удовольствием примут во многих лабораториях. От него не требуется непосредственного знания аналитической части работы при измерении возраста, но желателен некоторый общий опыт экспериментальных исследований.

Что касается организации работ, то в Европе, например, отдается предпочтение не созданию новых экспериментальных центров, а расширению лабораторной базы при университетах, национальных научных центрах и геологических службах за счет оснащения новым оборудованием и дорогостоящей техникой. Поэтому в Европе есть много хорошо оборудованных лабораторий с запасным фондом лабораторной площади и приборов. В таких учреждениях узким местом является недостаток рабочих рук. Туда приглашают для работы окончивших аспирантуру докторов и ученых, которые приезжают со своими проблемами и со своими образцами, имея, по возможности, деньги на собственное обеспечение.

Проще и быстрее всего выскочить в К-Аг метод. Если выделение минералов не отнимает слишком много времени, исследователь, даже впервые знакомящийся с методикой эксперимента, уже за несколько месяцев сможет самостоятельно получить значительное число данных. Для освоения Rb-Sr и U-Pb методов исследователю, ранее не знакомому с проведением предварительных химических анализов и с измерениями на масс-спектрометре, требуется не менее года.

Поскольку концентрация радиоактивного изотопа хорошо известна (например ^{40}K в калии), содержание материнского элемента можно определить обычными методами. Количество калия измеряется методами пламенной фотометрии и атомной абсорбции, рентгенофлуоресцентным и весовым химическим. При малых содержаниях К порядка 0,1% или менее масс-спектрометрический анализ дает более точные результаты.

При масс-спектрометрических исследованиях обычно применяется метод изотопного разбавления, описанный Г. Тилтоном и его коллегами в 1957 г. и в настоящее время широко распространенный. В процессе масс-спектрометрического анализа измеряются изотопные отношения, поэтому для определения концентрации элемента его изотопный состав изменяется за счет добавления известного количества элемента с изотопным составом, сильно обогащенным относительно наименее распространенного изотопа. Обогащенный стабильный изотоп, обычно называемый индикатором, выполняет функцию, аналогичную радиоактивному индикатору («трассеру»). Для определения концентрации интересующего элемента нужно измерить только изотопный состав смеси: индикатор+образец, поэтому для масс-спектрометрического анализа можно ограничиться неполным и нечистым выделением этой смеси.

Содержание радиогенного аргона тоже определяется методом изотопного разбавления путем смешивания аргона, выделенного из образца, с сильно обогащенным ^{38}Ar . Плавление образца минерала или породы, смешивание аргонового индикатора с аргоном в образце и очистка газа — все эти операции должны проводиться в высоковакуумной установке, непосредственно связанной с масс-спектрометром. Часто приборы, используемые для выделения аргона, самодельные и, за исключением металлических вентилей, сделаны целиком из пирексового стекла. После сборки всей аппаратуры должна быть проведена оценка метода и определены такие параметры, как холостой фон прибора и экспериментальная воспроизводимость. В дальнейшем требуется регулярная калибровка индикатора и масс-спектрометра. При надежном приборе, отработанной методике и хорошей калибровке извлечение аргона и масс-спектрометрический анализ представляют собой рядовые процедуры. Изотопный анализ аргона менее труден, чем измерение изотопного состава Rb, Sr, U, Th и Pb на масс-спектрометре с использованием твердофазных источников ионов. Содержание дочерних изотопов в этих элементах обычно определяется с помощью метода изотопного разбавления. Лишь немногие лаборатории устанавливают отношения Rb/Sr рентгенофлуоресцентным методом, который, несомненно, менее точен.

После растворения образца минерала или породы добавляется раствор индикатора, и выделение элемента для масс-спектрометрического анализа проводится с помощью простых химических операций (ионный обмен). Поскольку количества радиогенного стронция и свинца невелики, особенно в образцах молодых пород, необходимо, чтобы загрязнение при химических операциях и масс-спектрометрическом анализе было сведено к минимуму. Это условие требует большой чистоты при химической обработке, в связи с чем многие геохронологические лаборатории используют боксы с фильтрованным воздухом. Аналогичным образом и здесь, исключая калибровку индикаторов, определение поправки на холостой опыт и оценку пригодности метода, химическая подготовка препаратов является в значительной степени стандартной процедурой.

Масс-спектрометры с твердофазным источником выпускаются промышленностью. В настоящее время почти все масс-спектрометры снабжены компьютерами. Программа обычно составляется геохронологом. Измерение на масс-спектрометре с твердофазным источником никогда не является рядовой операцией. Естественно, что если в геохронологической группе есть специалисты, достаточно хорошо разбирающиеся в электронной и вычислительной технике, то для того чтобы конструировать приборы, совершенствовать и ремонтировать их, такая лаборатория несомненно имеет преимущества перед другими.

3. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ДАТИРОВАНИЯ. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ

В настоящем разделе сформулированы некоторые общие положения, касающиеся интерпретации возрастных данных. Вообще, такой подход опасен, поскольку он неизбежно ведет к слишком большому упрощению. Хотя в рамках различных моделей датирования изотопные системы материнских — дочерних элементов наиболее чувствительны к таким параметрам, как температура и наличие жидких фаз, они реагируют и на все геологические явления, которые обычно заключены в термине «степень метаморфизма». Принимая во внимание эти ограничения, нельзя забывать и о том, что любая приближенная модель интерпретации разрабатывается исходя из многочисленных данных, полученных по разным регионам с различной геологической историей. Хотя такую модель интерпретации нельзя просто распространить на любой регион, она может способствовать пониманию проблем, сопряженных с радиометрическим датированием. Кроме того, она позволяет показать возможности геохронологии и выбрать породы и минералы, подходящие для датирования в плане решения какой-то конкретной проблемы.

Наиболее надежные часы для измерения геологического времени предоставляют нам методы U-Pb датирования цирконов и Rb-Sr определения возраста по образцам пород в целом (валовые пробы). В условиях отсутствия водной фазы данные изотопные системы, по-видимому, одинаково устойчивы даже при метаморфизме высокой степени. Мобильные фазы, флюиды и анатектические расплавы, вероятно, приводят к перезапуску (перестановке) часов, определяемых Rb-Sr изохронами по породе в целом. Изохронный Rb-Sr метод рассматривается в отдельной статье Э. Йегер «Rb-Sr метод». Для кислых вулканических пород U-Pb метод по цирконам может дать первичный возраст, тогда как датирование их Rb-Sr изохронным методом по породе в целом приводит к значениям более молодого возраста. Циркон — весьма стабильный минерал и больше всего подходит для радиометрического датирования. Этот минерал устойчив по отношению к выветриванию, эрозии, сохраняется в процессе седиментации, а часто выдерживает даже метаморфизм высокой степени. В таких цирконах U-Pb «память» ретроспективно фиксирует время первичного образования кристалла. Это обусловлено тем обстоятельством, что для измерения времени можно использовать два изотопа урана. Эта «пара» часов обеспечивает внутренний контроль открытия U-Pb системы. По серии цирконов можно определить истинный возраст даже в случае потери разных, иногда весьма значительных, количеств свинца. Более детальная информация о U-Pb датировании содержится в статье Гебауэра и Грюненфельдера.

U-Pb датирование цирконов успешно применяется при определении времени проявления ранних стадий метаморфизма высоких ступеней, а также времени становления магматических пород. На ранних этапах метаморфизма высоких ступеней нарушения в кристаллической решетке циркона (метамиктное состояние) могут залечиваться, что приводит к формированию более устойчивой популяции цирконов, которые легче противостоят воздействию процессов более позднего метаморфизма (см. экспериментальные работы Р. Пиджона и др. [8]). Цирконы, по-видимому, датируют время кристаллизации, а не охлаждения. В монаците U-Pb система тоже очень стабильная: она может выдержать метаморфизм высокой ступени. Однако если U-Pb система в монаците испытала перестройку в ходе метаморфизма, за которым следовало медленное охлаждение, то U-Pb возраст монацитов будет отражать время охлаждения с пороговой температурой, близкой к таковой для Rb-Sr систем в белых слюдах [10].

Согласно Гебауэру и Грюненфельдеру, для датирования цирконов нет необходимости отбирать очень свежие породы, важнее иметь достаточно большие пробы с тем, чтобы можно было выделить из них циркон, а по возможности и монацит. Однако это несколько опрометчивая рекомендация, поскольку часто возникает необходимость получения большего количества информации и требуется извлечь из той же пробы минералы для определения возраста другими методами, а в таком случае выветрелые породы оказываются непригодными для датирования.

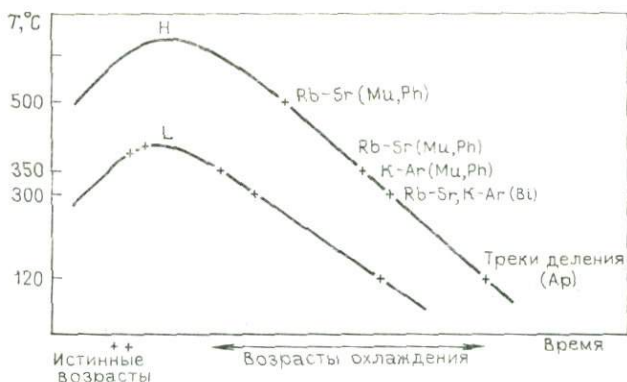
При измерении возраста гнейсов Альп датировки, полученные *Rb-Sr методом по породе в целом*, являются доальпийскими. Доальпийские Rb-Sr изохроны по породе в целом получены даже в альпийских зонах ставролита, кианита и силлиманита. Альпийские Rb-Sr изохронные возрасты по породе в целом дают лишь образцы, взятые в зонах складчато-сколовых деформаций, в частности, гнейсы, соседствующие с мезозойскими отложениями. Эти «омоложенные» породы метаморфизованы в альпийское время гораздо слабее, чем гнейсы, для которых изохроны по образцам породы в целом соответствуют доальпийским возрастам. Возможными причинами «перестановки» Rb-Sr часов и получения по валовым пробам омоложенных значений являются следующие: наличие мобильных, особенно жидких, фаз при довольно низких температурах, последующие тектонические подвижки и складчато-сколовые деформации пород и их дробление, сопровождавшиеся перекристаллизацией. Рахейм и Берг [11] приводят Rb-Sr изохрону по породе в целом, которая, по всей вероятности, отражает позднюю деформацию и дробление пород. Перестройка Rb-Sr изотопных систем в вулканических туфах, особенно отложенных в воде, — явление широко распространенное, даже если при этом не удастся доказать существование метаморфического события [9].

Rb-Sr метод по породе в целом часто используется для датирования гранитов. Обычно считается, что полное уравнивание изотопов Sr при формировании магмы уничтожает «память» о ее догранитной истории. Известно лишь несколько примеров, когда анатексис был частичным и потому не полностью убрал следы доамагматического возраста [12, 7]. За исключением таких редких случаев удрежнения значений возрастов, Rb-Sr изохронные возрасты по образцам породы в целом должны рассматриваться как время завершения миграции Rb и Sr в пределах гранитного тела. Это событие могло иметь место непосредственно вслед за внедрением интрузии, когда в процессе охлаждения и кристаллизации прекращается перенос вещества в расплаве. Вместе с тем, на Rb-Sr изотопные системы может повлиять позднеамагматическая миграция флюидов.

По ортогнейсам, бедным слюдами, Rb-Sr методом по породе в целом может быть определено время становления гранитов, предшествовавшего процессам метаморфизма. Этим методом также можно измерить дометаморфический возраст гомогенных парагнейсов, в которых отсутствует слоистость и сравнительно мало слюд (жидкой фазы). И в этом случае он, как правило, датирует ранний диагенез или более поздние стадии преобразования осадочных пород. Для определения дометаморфических Rb-Sr возрастов по парагнейсам анализируемые пробы должны быть очень большими — порядка 100 кг. При анализе парагнейсов, обогащенных слюдами и с отчетливо выраженной слоистостью, точки на Rb-Sr эволюционной диаграмме во многих случаях разбросаны около прямой линии с возрастом, близким к возрасту слюд.

Химическая негомогенность пород, например наличие даек или прослоев, может способствовать усилению обмена Rb и Sr. В ходе метаморфизма может произойти их полный обмен между отдельными слоями. Использование таких слоистых пород для датирования метаморфических событий описывается Хофманном (см. специальную статью в настоящей книге). Существенное влияние на Rb-Sr системы, особенно в слюдах, оказывают процессы выветривания [3]. В связи с этим для датирования Rb-Sr методом необходимо отбирать только свежие образцы, причем при отборе следует избегать участков вблизи даек, разломов и жил. По нашему опыту масса образцов для определения возраста по породе в целом и по минералам должна составлять примерно 30 кг.

Многие слюды из образований Центральных Альп анализировались K-Ar и Rb-Sr методами, а апатиты — методом треков деления. Для этого региона установлена очень детальная термальная история (см. [16] и обложку данной книги). Rb-Sr система в слюдах менее стабильна, чем в образцах породы в целом. Радиогенный стронций, мигрирующий из слюд, концентрируется в минералах, богатых кальцием, таких, как плагиоклаз и апатит, и остается таким образом в породе. Тем самым,



Интерпретация минеральных возрастов, полученных для пород низкой и высокой степени метаморфизма (истинные возрасты и возрасты охлаждения).

Степень метаморфизма: H — высокая; L — низкая; Mu — мусковит; Ph — фенгит; Bi — биотит; Ar — апатит

Rb-Sr возрасты по породам в целом не нарушаются при альпийском метаморфизме, тогда как находящиеся в той же породе слюды показывают более молодой возраст. В Центральных Альпах стабильность Rb-Sr и K-Ar систем в слюдах сравнивалась в различных метаморфических зонах, разделенных соответствующими изоградами [10]. При этом предполагалось, что выше определенной температуры в слюдах происходит перестановка геохронологических часов, вызванная удалением радиогенного дочернего изотопа из минерала. Дочерний изотоп начинает снова накапливаться лишь после охлаждения минерала до этой же температуры. Геохронологические часы начинают отсчитывать время, когда порода проходит определенный термальный порог, а точнее — температурный интервал. Теоретическая оценка возрастов охлаждения приводится в статье Додсона.

Для слюд Центральных Альп установлены следующие пороговые температуры:

Rb-Sr в мусковите и фенгите 500 ± 50 °C

K-Ar в мусковите и фенгите 350 ± 50 °C

Rb-Sr и K-Ar в биотите 300 ± 50 °C

Возрастные соотношения альпийских слюд иллюстрируются рисунком, из которого видно, что в областях развития амфиболитовой фации с температурами, превышающими 500 °C, и Rb-Sr, и K-Ar методы регистрируют по слюдам только возрасты охлаждения. Лишь в очень устойчивых породах Rb-Sr системы в крупнозернистых мусковитах могут выдержать столь сильный метаморфизм. В ходе метаморфизма зеленосланцевой фации формирование мусковита и фенгита происходит при температуре ниже 500 °C, вероятно, на прогрессивной ветви темпе-

ратурной кривой, когда жидкая фаза еще освобождается. Таким образом, возникающие при зеленосланцевом метаморфизме мусковит и фенгит будут при датировании Rb-Sr методом прямо показывать возраст образования слюды. По биотиту же, поскольку он кристаллизуется при температуре выше 300 °С, всегда получают время охлаждения. Вместе с тем необходимо отметить, что интерпретация возрастов слюд из пород зеленосланцевой фации метаморфизма затруднена. Неопределенность интерпретации обусловливается сверхдавлениями аргона и неполной гомогенизацией стронция в пределах анализируемого образца породы. При выделении минералов из слабометаморфизованных пород необходимы особые предосторожности, так как существует опасность что мусковит, возникший до метаморфизма и сохранивший свой дометаморфический возраст, может образовывать сростки с молодым фенгитом. Поскольку фенгит часто характеризуется повышенным содержанием железа, минеральные смеси, в которых он присутствует, обнаруживают широкий диапазон магнитных свойств. Получить значимые возрасты можно лишь при очень чистом разделении слюд после измельчения их до крайне мелких чешуек. Белые слюды, предназначенные для радиометрического датирования, должны всегда анализироваться рентгеноструктурным методом для выявления фенгита и его полиморфных модификаций.

Rb-Sr метод успешно применяется для установления времени процессов осадконакопления или диагенеза. И здесь тоже необходимым условием является тщательный минералогический анализ и чистые минеральные концентраты (см. статью Клауэра «Новый подход...»).

При K-Ar датировании могут использоваться породы в целом и мономинеральные фракции, по которым определяют возраст процессов магматизма, метаморфизма и седиментации. Как отмечалось выше, биотит характеризуется пороговой температурой 300 °С, одинаковой как для Rb-Sr, так и для K-Ar изотопных систем. В калиевых полевых шпатах степень сохранности аргона зависит от кристаллического состояния этого минерала: так, санидин из туфов, по-видимому, сохраняет аргон очень хорошо, чему благоприятствует быстрое охлаждение. В медленно остывающих породах наблюдается тенденция к потере аргона в процессе микроклинизации, поэтому валовые пробы гранитов не следует датировать K-Ar методом. И в то же время этот метод успешно используется при определении возраста базальтов по образцам породы в целом. Габбро, кристаллизующиеся на больших глубинах, часто содержат избыточный радиогенный аргон, который не улетучился на магматической стадии, а потому эти породы непригодны для датирования K-Ar методом. Даже глубоководные базальты могут быть дегазированы неполностью, примером чего служат богатые стеклом базальты Восточно-Тихоокеанского поднятия с воз-

растом менее 1 млн. лет [2], которые показали K-Ag возрастные значения по породе в целом вплоть до 700 млн. лет. На K-Ag возраст подводных базальтов оказывает влияние и еще один процесс изменения: при реакции породы с морской водой [6].

K-Ag значения по слюдам отвечают возрастам охлаждения после магматических или метаморфических событий. Поскольку фенгит возникает при температурах порядка 360—370 °C [1], возраст его образования можно определить даже K-Ag методом. Амфиболы сохраняют аргон лучше, чем слюды, поэтому предпринимались попытки датировать фазы метаморфических событий по амфиболам [13]. Хотя с аналитической точки зрения глаукофан вполне пригоден для датирования K-Ag методом, пригодность его для определения возраста метаморфизма высоких давлений сомнительна в связи с проблемой избыточного аргона. Кварц также может захватывать аргон, особенно в условиях метаморфизма высоких давлений. Были предложены два метода построения K-Ag изохрон, но ни один из них не может быть осуществлен в реальных условиях. Избыточный аргон, присутствующий в породе, можно обнаружить, измерив концентрацию аргона в кварце, но удовлетворительного метода введения поправки на избыточный аргон пока не существует. Более детальное обсуждение проблем K-Ag датирования приводится в статье Хунцикера «K-Ag метод...».

K-Ag метод представляется наиболее подходящим для определения возраста осадочных пород, при этом лучше всего использовать глаукозит и иллит. Оба эти минерала дают достоверные значения возраста, но только в том случае, если они тщательно отобраны на основании рентгеновского дифрактометрического и химического анализов [5]. В общем случае определение возраста осадочных пород должно непременно сопровождаться петрологическими исследованиями.

Дальмейером детально описан метод $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Этот метод может быть использован для датирования тех же минералов или валовых проб, что и в традиционном K-Ag методе, но, по-видимому, он более перспективен для диагностики идеально замкнутых систем, потерь аргона и его избыточных количеств.

В настоящей книге статьи, написанные Вагнером и Несером, посвящены рассмотрению определения возраста методом треков деления. Он основан на регистрации радиационных нарушений, вызванных спонтанным делением урана. Для того чтобы возраст минерала мог быть определен этим методом, минерал должен содержать достаточно большое количество гомогенно распределенного урана. Гомогенность распределения не характерна для полевых шпатов и слюд. В этих минералах уран концентрируется на отдельных участках и вдоль трещин и плоскостей спайности. Метод треков деления успешно применяется для датирования апатитов, цирконов, сфенов и эпидотов, а также вулканических стекол и импактитов. Для медленно остывающих образований метод дает возрасты охлажде-

ния. Самые низкие пороговые температуры установлены для апатита. В Альпах, где скорости охлаждения составляют около 50 °C за 1 млн. лет, пороговая температура, согласно [15], равна 120 °C. Тем самым возрасты, измеренные методом треков деления по апатитам в зонах медленного охлаждения, часто значительно ниже возрастов, полученных по слюдам. При датировании гнейсов и гранитоидов необходимые количества апатита обычно можно выделить из проб массой всего лишь несколько килограммов. Циркон, сфен и эпидот, по-видимому, имеют более высокие пороговые температуры, но датирование этих минералов методом треков деления встречает определенные технические трудности. Более подробную информацию по этому вопросу читатель может почерпнуть из статей Вагнера и Несера.

Хотя мы не останавливаемся детально на Sm-Nd методе, некоторые моменты, касающиеся его применения, необходимо отметить. В основе этого метода лежит α -распад ^{147}Sm ($\lambda^{147}\text{Sm} = 6,54 \cdot 10^{-12}$ год $^{-1}$). Незначительное фракционирование Sm и Nd, которые относятся к редкоземельным элементам, и большой период полураспада ограничивают рамки применения этого метода датированием древних геологических событий. Впервые Sm-Nd метод был с успехом применен для анализа лунного материала и метеоритов. В недавней работе [4] проанализированы валовые пробы вулканитов зеленокаменного пояса Зимбабвеи показано, что Sm-Nd метод может дать первичный возраст пород. Эти породы обнаруживают изменение и слабый метаморфизм, и по ним нельзя получить надежный Rb-Sr возраст по валовым пробам. По-видимому, Sm-Nd система более стабильна, т. е. меньше подвержена влиянию наложенных процессов. По всей вероятности, Sm-Nd метод наиболее пригоден для датирования ранних этапов развития Земли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Althaus E.* Naturwiss. 53, 105—106 (1966).
2. *Funkhouser J. G., Fisher, D. E., Bonatti E.*: Excess argon in deep-sea rocks. EPSL 5, 95—100 (1968).
3. *Goldich S. S., Gast P. W.* Effects of weathering on the Rb-Sr and K-Ar ages of biotite from the Morton Gneiss, Minnesota. EPSL 1, 372—375 (1966).
4. *Hamilton P. J., O'Nions, R. K., Evensen, N. M.* Sm-Nd dating of Archaean basic and ultrabasic volcanics; EPSL 36 263—267 (1977).
5. *Odin G. S., Hunziker J. C., Lorenz C. R.* L'âge radiométrique du Miocène inférieur en Europe Occidentale et Centrale. Geol. Rdschau 64, 570—592 (1975).
6. *Ozima M., Saito K., Honda M., Aramaki S.* Sea water weathering effect on K-Ar age of submarine basalts. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 453—461 (1977).
7. *Pankhurst R. J., Pidgeon R. T.* Inherited isotope systems and the source region prehistory of early Caledonian granites in the Dalradian series of Scotland. EPSL 31, 55—68 (1976).
8. *Pidgeon R. T., O'Neil J. R., Silver L. T.* Uranium and lead isotopic stability in a metamict zircon under experimental hydrothermal conditions. Science 154, 1538—1540 (1966).

9. Priem H. N. A., Boelrijk N. A. I. M., Hebeda E. H., Schermerhorn L. J. G., Verdurmen E. A. Th., Verschure R. H. Sr isotopic homogenization through whole-rock systems under low-greenschist facies metamorphism in Carboniferous pyroclastics at Aljustrel, Southern Portugal. Lecture ECOG V, Pisa, Italy (1977).

10. Purdy J. W., Jäger E. K-Ar ages on rock-forming minerals from the Central Alps. Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova. XXX, Italy (1976).

11. Raheim A., Berg O., 1977. Open Rb, Sr system behaviour of total-rock samples. Examples from Norway and Tasmania. Lecture ECOG V, Pisa, Italy (1977).

12. Roddick J. C., Compston W. Strontium isotopic equilibration a solution to a paradox. EPSL 34, 238—246 (1977).

13. Steiger R. Dating of orogenic phases in the central Alps by K-Ar ages of Hornblende. J. Geophys. Res. 69/24, 5407—5421 (1964).

14. Tilton G. R., Davis G. L., Wetherill G. W., Aldrich L. T. Isotopic ages of zircon from granites and pegmatites. Trans. Am. Geophys. Union 38, 360 (1957).

15. Wagner G. A., Reimer G. M. Fission track tectonics: The tectonic interpretation of apatite fission track ages. EPSL 14, 263—268 (1972).

16. Wagner G. A., Reimer G. M., Jäger E. Cooling ages derived by apatite fission track, mica Rb-Sr and K-Ar dating: The uplift and cooling history of the Central Alps. Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova XXX, Italy (1977).

Э. ЙЕГЕР

Rb-Sr метод

1. ВВЕДЕНИЕ

В основе Rb-Sr метода лежит β -распад ^{87}Rb , который превращается в ^{87}Sr с периодом полураспада $48,8 \times 10^9$ лет. Этот период соответствует рекомендованной Международной подкомиссией по геохронологии константе распада [16] $1,42 \times 10^{-11}$ год $^{-1}$. В последние годы употреблялись две другие константы распада:

$$\lambda(^{87}\text{Rb}) = 1,39 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}; \quad \lambda(^{87}\text{Rb}) = 1,47 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}.$$

Rb-Sr возрастные данные, вычисленные по ним, легко пересчитать по следующей формуле

$$\text{Возраст} = 1/\lambda \ln(1 + ^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}/^{87}\text{Rb}).$$

Рекомендуемые изотопные отношения: $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb} = 2,59265$; $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$; $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,056584$.

Многие лаборатории в последние годы уже использовали $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. Хотя новые измерения абсолютных распространенностей [12] показали несколько отличное значение $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, все же было решено продолжать использовать его значение 0,1194. При изотопном анализе величина $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обычном Sr не слишком влияет на результаты вычислений.

В некоторых лабораториях вместо рекомендованного нового значения 2,59265 для $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ пользовались величиной 2,591 [2]. Поскольку рекомендованные изотопные отношения близки к тем, которые применялись и ранее, нет необходимости пересчитывать прежние датировки по новым изотопным отношениям, однако они должны быть приведены в соответствие с новой константой распада.

2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Из всех методов определения возраста Rb-Sr наиболее тесно связан с петрологией и геохимией. Рубидий и стронций относятся к редким элементам, и рубидий никогда не образует самостоятельных минералов. Химические свойства Rb и Sr сходны со свойствами K и Ca, поэтому поведение Rb и Sr до некоторой степени сопоставимо с таковым K и Ca. Это существенно, в частности, для наиболее часто датироваемых Rb-Sr методом гранитов, где K и Ca являются наиболее характерными компонентами породы или целой группы пород.

Для более углубленного понимания процессов распределения и перераспределения Rb и Sr необходимо получить значительно больше экспериментальных данных по коэффициентам распределения этих элементов, чем имеется в настоящее время [4, 11]. Помимо этого, ценная информация может быть получена и из многочисленных анализов Rb и Sr в отдельных минералах. В метаморфических породах при однородном химическом составе содержание фенгита в белых слюдах выше в условиях метаморфизма высоких давлений. Фенгит и биотит, по видимому, имеют близкие коэффициенты распределения Rb и Sr по отношению к породе в целом. В силу этого в биотите из фенгитовой зоны устанавливается лишь весьма незначительное фракционирование отношений Rb/Sr по сравнению с белой слюдой (фенгитом). Величина $(\text{Rb}/\text{Sr})_{\text{би}}/(\text{Rb}/\text{Sr})_{\text{фб}}$ варьирует от 0,5 до менее 10. Вне зон метаморфизма высоких давлений для пары биотит—мусковит фракционирование Rb/Sr может быть более чем стократным.

Особый интерес с петрологической точки зрения представляет процесс перераспределения Rb и Sr в ходе метаморфизма. Радиогенный стронций, вынесенный из биотита, обычно не покидает породу, а преимущественно концентрируется в богатых кальцием минералах, таких, как апатит или плагиоклаз. Из всех породообразующих минералов биотит и фенгит имеют самое высокое отношение Rb/Sr, поэтому при омоложении биотит теряет стронций с высокой долей $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$, которая зависит от Rb/Sr в самом биотите и от дометаморфического возраста биотита. Миграцию этого «меченого» стронция в пределах породы можно проследить путем масс-спектрометрического анализа стронция. Rb-Sr метод наиболее разносторонний. При использовании в качестве датированного материала валовых пород и

отдельных минералов он может быть применен для определения времени образования магматических пород, метаморфизма, осадконакопления, а также кристаллизации минералов различных этапов охлаждения (см. статью Йюгер «Введение в геохронологию»). Преимущество Rb-Sr метода перед U-Pb заключается в том, что в нем используются главные породообразующие минералы, такие, как слюда и полевые шпаты, которые определяют историю породы. При U-Pb датировании генерации цирконов из какой-либо породы можно получить хорошие результаты, однако возникает вопрос, отражают ли эти значения возраст самой породы или они относятся к обломочным, т. е. унаследованным, цирконам и отвечают более древнему возрасту по сравнению с моментом образования породы. Перед K-Ar методом Rb-Sr имеет преимущество в том, что он теснее связан с геохимией пород. Если аргон выносится из слюды, то его сохранность в породе контролируют случайные факторы, такие, как наличие близлежащих трещин и зон разломов.

Применение Rb-Sr метода ограничивается двумя факторами: во-первых, большим периодом полураспада ^{87}Rb , который составляет $48,8 \times 10^9$ лет, и, во-вторых, тем, что обычный стронций содержит около 7% ^{87}Sr . Из-за такого большого периода полураспада ^{87}Rb в образцах, особенно молодых, накапливается очень малое количество $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$. Эту малую добавку очень трудно измерить, если в пробе содержится большое количество обычного стронция. Поэтому для датирования пригодны только образцы с высокими отношениями Rb/Sr, причем чем больше возраст, тем это отношение должно быть выше. Породы третичного возраста можно датировать лишь по биотиту и фенгиту, которые имеют самые высокие отношения. В порядке убывания Rb/Sr минералы, используемые для Rb-Sr датирования, располагаются следующим образом: биотит, фенгит, мусковит, хлорит (возникший из биотита), калиевый полевой шпат, в котором Rb/Sr часто идентично таковому в породе в целом, а также минералы, в которых преимущественно концентрируется Sr, а не Rb: плагиоклаз, апатит, флюорит, эпидот и гранат.

3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ Rb-Sr ДАННЫХ

Как отмечалось выше, ни один минерал или порода не содержит только рубидий без стронция. Помимо $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$, всегда присутствует обычный ^{87}Sr . Для определения доли радиогенного стронция из общего измеренного количества ^{87}Sr (суммы радиогенного и обычного) вычитают долю, внесенную обычным стронцием. При этом необходимо знать или ввести предполагаемое $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ обычного стронция в конкретном образце. Как правило, используют $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ либо в океанической воде, либо в мантии в зависимости от типа исследуемой породы. В общем нет разногласий относительно значений этих отноше-

ний и скоростей их роста (см. статью Хоффмана «Геохимия изотопов и редких элементов мантии Земли» и Клауэра «Rb-Sr метод определения возраста осадочных пород»).

Если $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обычном стронции в каждом конкретном образце является результатом предположительным, то создается некоторая неопределенность. Гораздо надежнее измерять изотопный состав обычного стронция. Это можно сделать, если несколько образцов содержат обычный стронций с идентичным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. При анализе нескольких проб из одного гранитного тела можно вычислить как возраст, так и изотопный состав содержащегося в них обычного первичного стронция. Лучше всего это продемонстрировать графически — путем нанесения данных на Rb-Sr изохрону-диаграмму, предложенную в Институте Бернарда Прайса [13].

На Rb-Sr эволюционной диаграмме по оси абсцисс наносится $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, а по оси ординат $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (рис. 1). Отношение $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ геохимически отвечает Rb/Sr. Каждый индивидуальный образец соответствует точке на диаграмме (см. рис. 1, т. А). Первичный стронций, который представляет собой стронций без радиогенной добавки изотопа ^{87}Sr или отвечает стронцию в образце, не содержащем рубидия, определяется точкой пересечения прямой с осью ординат Sr_i . На этой диаграмме возраст пропорционален углу наклона прямой линии α , соединяющей точку пробы А с точкой на оси ординат, отвечающей первичному Sr:

$$\text{tg } \alpha = \frac{{}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}_{\text{общ}} - {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}_i}{{}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}}$$

Исключение ^{86}Sr дает:

$$\begin{aligned} \text{tg } \alpha &= ({}^{87}\text{Sr}_{\text{общ}} - {}^{87}\text{Sr}_i) / {}^{87}\text{Rb}; \\ {}^{87}\text{Sr}_{\text{общ}} - {}^{87}\text{Sr}_i &= {}^{87}\text{Sr}_{\text{пад}}; \\ \text{tg } \alpha &= {}^{87}\text{Sr}_{\text{пад}} / {}^{87}\text{Rb}. \end{aligned}$$

Уравнение возраста

$$t = 1/\lambda \ln(1 + {}^{87}\text{Rb}_{\text{пад}}/{}^{87}\text{Rb}).$$

Можно поэтому написать выражение Rb-Sr эволюционной диаграммы в следующем виде:

$$t = 1/\lambda \ln(1 + \text{tg } \alpha).$$

Можно предположить, что в нулевой момент времени формирования гранита содержащийся в расплаве стронций был полностью перемешан и гомогенизирован. Последующая кристаллизация дала начало новому процессу фракционирования Rb и Sr. При этом Sr концентрировался в ранее кристаллизующихся, богатых кальцием гранитах или гранодиоритах. В гранодиорит-гранитной ассоциации, образовавшейся при магматической дифференциации, обычно самые молодые из данной серии пород характеризуются самым высоким Rb/Sr. Даже в пределах единого гранитного тела Rb/Sr может изменяться от места к месту, особенно от центральной части, как правило, обогащенной Sr, к периферии, где отмечается обогащение рубидием. Однако изотопный состав стронция, который гомогенизировался в ходе формирования породы и миграции расплава, не может уже измениться под воздействием каких-либо химических процессов. Таким образом, если бы имелась возможность проанализировать несколько образцов из одного гранита вскоре после его кристаллизации, то все они содержали бы стронций с одинаковым изотопным составом, т. е. первичный стронций. На Rb-Sr эволюционной диаграмме эти образцы лежали бы на прямой линии, параллельной абсциссе. С течением времени эта прямая будет разворачиваться вокруг точки первичного стронция — Sr_i (см. рис. 1). При анализе нескольких проб из одного гранитного тела Rb-Sr методом все соответствующие им точки на эволюционной диаграмме обычно укладываются на прямую линию. Первичное $^{87}Sr/^{86}Sr$ определяется точкой пересечения линии с ординатой, а возраст — наклоном линии равных возрастов — изохроной. Изохроной называют прямую линию, отклонения от которой аналитических точек не превышают некоторых допустимых пределов. Эрохрона — это прямая линия, разброс точек относительно которой выходит за рамки допустимого предела.

Как уже указывалось, Rb-Sr системы в породах гораздо более устойчивы, чем в минералах. Изотопные системы пород значительно менее подвержены влиянию поздних метаморфических событий. Частичный обмен Sr между соседними минералами может иметь место при сравнительно низких температурах t . Даже полный обмен Sr и гомогенизация изотопов его между различными минералами одной и той же породы требуют полного расплавления, но наличие каких-либо флюидов необходимо для переноса материала. В условиях амфиболитовой фации метаморфизма обычно происходит полная гомогенизация стронция между различными минералами. Единственный минерал, который часто может противостоять обмену стронция между отдельными минеральными фазами и омоложению, — это мусковит, особенно крупнозернистый мусковит из пегматита. Если в пределах какой-то породы произошла полная гомогенизация стронция, то все точки, отвечающие минералам, снова дадут прямую линию на Rb-Sr эволюционной

диаграмме. Эта линия будет иметь меньший угол наклона в соответствии с более молодым возрастом метаморфизма. Довольно часто случается, что Rb-Sr системы в образцах породы в целом не реагируют на наложенное метаморфическое событие, тогда как в различных минералах индивидуального образца происходит полная изотопная гомогенизация стронция.

На рис. 2 и 3 представлены такие возрастные соотношения на примере Rb-Sr данных по гранитам Ротондо из Централь-ных Альп. Эти граниты расположены в массиве Готхард, где доальпийские породы испытали альпийский метаморфизм третичного времени (лепонтинская фаза). Граниты находятся в альпийской зоне хлоритоида. Граниты Ротондо сохранили доальпийскую структуру, в зонах же проявления складчато-сколовых деформаций они имеют облик гнейсов, в которых присутствует фенгит, возникший в альпийское время. Граниты Ротондо относятся к генерации самых молодых гранитов в данной ассоциации и обнаруживают высокую степень дифференциации, выраженную, в частности, в обеднении U и Th в центральной части тел и их обогащении в периферийных частях [15].

В более ранней работе Йегер и Ниггли [7] представили Rb-Sr данные по породам в целом и минералам из гранита Ротондо. Они установили полную гомогенизацию стронция в ходе альпийского метаморфизма между калиевым полевым шпатом, плагиоклазом и биотитом в одном из образцов породы. Для анализа валовых проб породы отбирались образцы размера штуфа. Пробы таких размеров не могут быть пригодными для датирования по породе в целом по следующим двум причинам: во-первых, альпийский метаморфизм вызвал локальную перестройку Rb-Sr систем, а во-вторых, порода неоднородна не только в большом, но и в малом масштабе. В силу этого значения, полученные по образцам породы в целом, отвечают эрохроне с нереально низким первичным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,685$ и возрастом в 272 млн. лет (в пересчете на новые константы). Это первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ниже самого низкого возможного отношения для BABI (наиболее надежное первичное отношение для базальтовых ахондритов) $0,69898 \pm 3$, представляющим собой первоначальное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по метеоритам и лунному материалу, вычисленное на основании исключительно точных Rb-Sr измерений группой ученых Калифорнийского Технологического института, называющих себя «Лунатик Эйсалем» [14]. Вполне очевидно, что опубликованные ранее возрастные результаты по породам в целом для гранитов Ротондо основаны на эрохроне, при этом образцы, наиболее обедненные Rb, обнаруживают самое большое отклонение от прямой линии.

Поэтому были отобраны четыре новых пробы по 30 кг каждая из центральной части, бедной U и Th, где были обнаружены образцы с самым низким Rb/Sr. Эти пробы характеризуются сравнительно небольшим интервалом отношений Rb/Sr и

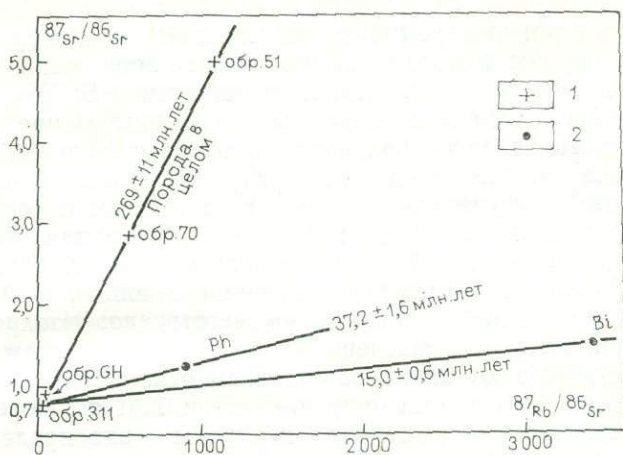


Рис. 2. Rb-Sr эволюционная диаграмма для образцов породы в целом и слюд из гранитов Ротондо, Центральные Альпы.
1 — образцы породы в целом; 2 — минералы.

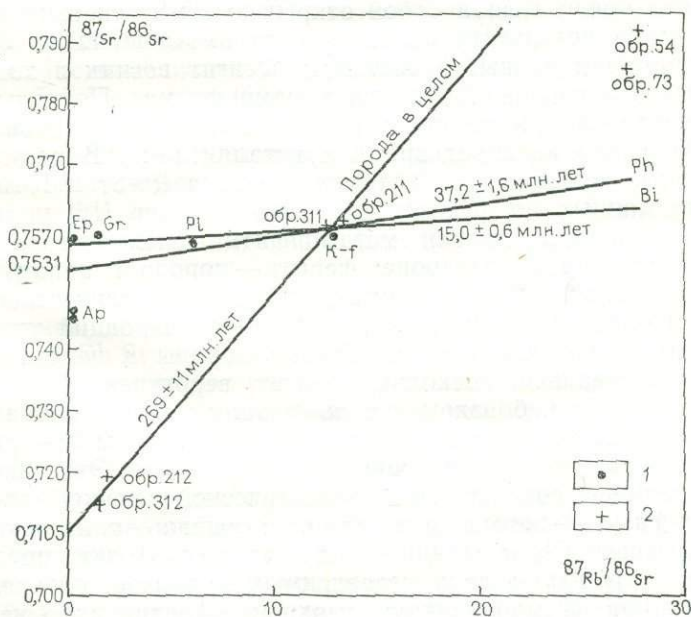


Рис. 3. Rb-Sr эволюционная диаграмма для минералов и образцов породы в целом из гранитов Ротондо (масштаб увеличен).

1 — минералы; 2 — образцы породы в целом.

Минералы: эпидот Ер, гранат Gr, плагиоклаз Pl, калиевый полевой шпат К-ф- и апатит Ар.

дают изохрону возрастом в 267 ± 14 млн. лет и первичным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равным $0,7104 \pm 0,0017$.

Вместе с ранее опубликованными данными для трех других образцов породы в целом четыре новые пробы дают изохрону возрастом 269 ± 11 млн. лет и первичным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равным $0,7105 \pm 0,0012$. Обе эти изохроны идентичны в пределах погрешности. Из-за очень большого разброса отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ нанести все данные на одну диаграмму невозможно. На рис. 2 представлены результаты измерений по слюдам и четырем образцам породы в целом, а на рис. 3 — данные для других минералов и пород в целом в более крупном масштабе. Оценки максимальных погрешностей измерения отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составляют 2 и 0,3 % соответственно. Изохроны рассчитаны по методу, приведенному в книге [1], причем погрешности соответствуют двум стандартным отклонениям 2σ . Точки двух образцов по породе в целом (54 и 73), исключенных из рассмотрения, лежат далеко от изохроны — вне пределов аналитической погрешности. Таким образом, при более квалифицированном опробовании была получена хорошая изохрона. Из рис. 3 отчетливо видно, что Er , Sr , Pl и K-f укладываются на одну изохрону с Bi , а не с Ph . Измеренное значение в 15 млн. лет соответствует возрасту охлаждения и указывает на то, что минералы представляли собой открытую Rb-Sr систему до тех пор, пока в результате регионального охлаждения до 300°C биотит не стал закрытой системой. Фенгит возник в ходе лепонтинской фазы альпийского метаморфизма. Поскольку он сформировался при температуре, ниже своей пороговой, равной 500°C , то датирует время кристаллизации. В результате детального изучения геологического смысла Rb-Sr и K-Ar возрастных данных по фенгиту Штейниц и Йегер [16] показали, что при сходной степени метаморфизма следует определять возраст фенгита по изохроне: фенгит — порода в целом, которая даст геологически значимые цифры. Это свидетельствует о том, что во время образования фенгита стронций уже был гомогенизирован в пределах образца породы в целом. Такое допущение реально, поскольку фенгит, вероятнее всего, образовался на этапе, близком к кульминации метаморфизма. Значение 37 млн. лет хорошо укладывается в пределы 35—40 млн. лет, установленные для фенгитов этой зоны. Этот возраст также хорошо согласуется с геологической оценкой времени метаморфизма — примерно на границе эоцена — олигоцена.

Интересны Rb-Sr данные для апатитов. Точки, представляющие результаты двух независимых анализов, определенно не попадают на минеральную изохрону. Апатит либо не полностью обменял стронций с другими минералами, либо он пережил более позднее метаморфическое событие. Первое предположение представляется более правдоподобным. В породах аналогичной степени метаморфизма Йегер, Вагнер и Миллер [8] обнаружили при датировании методом треков деления апатиты,

которые еще сохраняют отчетливое ядро, богатое ураном и окруженное оторочкой, обедненной ураном.

Формирование герцинских гранитов датируется по породе в целом в 269 млн. лет. В процессе альпийского метаморфизма образцы породы в целом массой 30 кг вели себя как закрытые системы в отношении Rb и Sr. Необычно большой разброс $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от 1,5 до 1100 по валовым пробам позволяет предполагать наличие исходного дифференциального расплава при формировании этих гранитов. Первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для изохроны по породам в целом составляет $0,7105 \pm 0,0012$ и указывает на формирование пород из корового материала или, по меньшей мере, на загрязнение таким материалом. Интересно провести сопоставление с первичными отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, полученными по альпийским минеральным изохронам. Опубликованная ранее минеральная изохрона для образца GH [7] дала возраст в 14 млн. лет и первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равное 0,9017. Новая минеральная изохрона возрастом $15,0 \pm 0,6$ млн. лет (обр. KAW-311) показывает более низкое первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равное $0,7570 \pm 0,0010$ в соответствии с более низким Rb/Sr в этой породе. Таким образом, судя по двум исследованным пробам, первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в гранитах Ротондо возросло от 0,7104 269 млн. лет назад до 0,7570 и 0,90017 15 млн. лет назад. Однако в догранитной истории исходного вещества, начиная с возраста Земли и кончая формированием гранита, это отношение изменилось значительно меньше; максимум отношения в BABI, т. е. от 0,69898 до 0,71 за период времени более 4 млрд. лет. Это показывает, что во время образования данных гранитов химические реакции должны были привести к существенному возрастанию Rb/Sr. На основании этих данных возможность формирования рассматриваемых гранитов путем полного анатексиса древнего корового материала следует исключить.

Авторы работ [6] и [3] предложили количественный подход к решению данной проблемы. Наряду с датированием нескольких проб Rb-Sr методом вычисляется также среднее отношение для всего гранитного тела. В таком случае требуется проанализировать много больше образцов, чем использовано для датирования, и, кроме того, опробование должно быть проведено по всей площади развития гранитов.

Исходя из среднего $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, можно по изохроне породы в целом вычислить фактическое среднее $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в анализируемой породе (рис. 4). Первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ дает изотопный состав стронция в момент формирования гранита. Оба эти отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отражают эволюцию $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в данном граните со временем, которая иллюстрируется линией роста стронция (см. левую часть диаграммы рис. 4). На эволюционной диаграмме показаны также линии роста Sr океанической воды и Sr мантийного. Мантийное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ наименьшее из всех тех, которые характеризуют возможные источники формирования гранитов.



Рис. 4. Rb-Sr эволюционная диаграмма, совмещенная с диаграммой $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во времени.

1 — Sr океанической воды; 2 — Sr мантии; 3 — линия роста; 4 — изохрона по образцам породы в целом.
m — возраст образования магматической породы; *s* — возраст осадконакопления; *a* — возраст метаморфизма или внедрения гранитов.

Поэтому пересечение линий роста $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ гранита и мантии может дать максимальный возраст формирования гранита. Если гранит возник не путем дифференциации из мантийного материала, то $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в материале источника должно быть выше, а максимально возможный возраст «химического» формирования гранита в этом случае должен быть ниже. Максимальный возраст образования магматической породы (см. на рис. 4) имеет геологический смысл только в случае, если гранитное тело оставалось закрытой системой со временем *t* до настоящего момента. Такое истолкование данных сохраняет силу даже если имела место внутренняя изотопная гомогенизация Sr. Однако перемещение Rb и (или) Sr за пределы гранита делает такую модель интерпретации невозможной.

Таким путем можно датировать даже ортогнейсы, причем изохроны по образцам породы в целом дают здесь возраст метаморфизма. Однако, как уже отмечалось выше, указанная интерпретация сохраняет силу лишь тогда, когда порода вела себя как закрытая система по отношению к окружающим образованиям даже в процессе метаморфизма.

Аналогично могут быть обработаны и Rb-Sr данные для парагнейсов. Этот метод применим к метаосадочным породам, которые в ходе метаморфизма испытали изотопную гомогенизацию стронция. В таком случае изохрона по образцам породы в целом дает время метаморфизма, а значение первичного $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ определяет отношение изотопов $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во время метаморфизма. Здесь также необходимо измерить среднее Rb/Sr для всей ассоциации парагнейсов. Пересечение линии роста $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ осадка с таковой океанической воды позволит найти время седиментации (см. рис. 4), если верны следующие предположения.

1. Действительно происходит изотопный обмен между стронцием осадков и океанической воды. Обломочный материал, который не обменялся своим стронцием с океанической водой, должен иметь более высокое $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, и измеренный возраст был бы слишком высоким.

2. Во время метаморфизма должна быть произошла изотопная гомогенизация стронция, что может быть проверено Rb-Sr датированием по породе в целом.

3. Со времени седиментации или раннего диагенеза по настоящий момент комплекс пород должен был оставаться закрытой системой для Rb и Sr по отношению к вмещающим породам. Даже в процессе метаморфизма не должно происходить полного обмена Rb и Sr с окружающими породами.

Предположение о существовании закрытой системы в парагенезах, по-видимому, нереально. Грауэрт [5] сумел показать, что подобная модель интерпретации весьма нечувствительна к изменениям содержания Rb и Sr, когда анализируются породы со сравнительно высокими отношениями Rb/Sr (около единицы) и когда возраст метаморфизма незначительно отличается от возраста седиментации. На диаграмме (см. рис. 4) в координатах: время $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ это будет выражаться случаями, когда наклон линии эволюции $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в осадке очень крутой и расстояние между s и a , т. е. различие во времени между седиментацией и метаморфизмом, очень небольшое.

На европейском континенте временной разрыв между осадконакоплением и метаморфизмом обычно очень невелик. Повсюду в Центральной и Западной Европе, где использовался этот метод определения возраста, максимальные возрасты седиментации составляли от 600 до 900 млн. лет. Представляется, что вычисление одного или нескольких «возрастов осадконакопления» само по себе малозначимо, но согласованность таких результатов по различным регионам и по различным типам пород должна свидетельствовать о том, что действительно удалось датировать ранние фазы эволюции этих метаосадочных пород.

4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

В настоящем разделе рассматриваются лишь те аналитические методы и проблемы, которые важны и специфичны для Rb-Sr датирования. Для измерения возраста Rb-Sr методом по образцам породы в целом необходимо, чтобы анализируемые пробы имели какой-то разброс Rb/Sr отношений. Поэтому опробование осуществляется в два этапа. Сначала отбирают немного небольших образцов размером со штупф и определяют в них Rb/Sr каким-либо полуколичественным, чаще всего рентгеноспектральным флуоресцентным методом непосредственно по породе, растертой в порошок. Во время второй полевой поездки отбирают уже пробы большого размера, руководствуясь измеренными Rb/Sr отношениями. Для Rb-Sr датирования следует отбирать только свежие породы, причем размер образцов определяется спецификой задач, которые предстоит решить.

Необходима хорошая сепарация минералов, особенно при измерении возраста молодых образцов. Как показывает пример гранита Ротондо, вариации Rb/Sr отношения в отдельных минералах из одной и той же породы могут быть очень высокими:

в минеральных парах биотит — эпидот или биотит — апатит оно может превышать 30 тыс. Поэтому небольшое число сростков апатитов с биотитом часто не позволяет использовать биотиты для Rb-Sr датирования.

Довольно часто разные генерации слюд обнаруживают подобные прорастания. Для хорошего разделения слюд необходимо расщеплять их на очень тонкие чешуйки. Это достигается повторным растиранием под спиртом, высушиванием и просеиванием. Растирание под спиртом сохраняет слюду холодной. Даже для очень тонких чешуек слюд диаметром менее 50 мкм не наблюдается какой-либо потери аргона. Для разделения полевых шпатов используются чешуйчатые зерна, которые проходят вибростолы совместно со слюдами. Эти зерна не являются прорастаниями, поэтому они дают более подходящие концентраты. Акцессорные минералы, такие, как апатит, эпидот и гранат, лучше извлекаются из концентратов, пропущенных через вибростол Уилфли.

Для чистых минеральных концентратов конечных валовых проб производятся полуколичественные Rb-Sr измерения с тем, чтобы определить наилучшее отношение смешивания между обогащенным изотопным «индикатором» (см. статью Йегер «Введение в геохронологию») и образцом. В качестве индикаторов обычно используются сильно обогащенные изотопы ^{87}Rb и ^{84}Sr . Для химического выделения Rb и Sr образцы растворяются в смеси HF и HCl или HF и HNO_3 . При обработке образцов должны использоваться только кварцевое стекло, тефлон и платина. Индикаторные растворы добавляются к аликвотам растворенных образцов. После перемещения растворов индикаторов и образца и выпаривания изотопные измерения рубидия можно непосредственно выполнять на масс-спектрометре. Рубидий не нуждается в каком-либо специальном обогащении, чувствительность его определения масс-спектрометрическим методом высока и не зависит от присутствия других элементов. Концентрация стронция в образце обычно значительно меньшая, и чувствительность его измерения на масс-спектрометре много ниже. Стронций до измерения на масс-спектрометре должен быть сконцентрирован и очищен, особенно от рубидия, путем осаждения перхлоратов K и Rb, а затем с помощью ионнообменного метода.

Даже после проведения всех этих процедур некоторое количество рубидия всегда присутствует в начале масс-спектрометрического измерения. Поэтому его нужно испарить до того как начинается стабильная эмиссия стронция. Это необходимо сделать потому, что на масс-спектрометре невозможно различить изотопы ^{87}Rb и ^{87}Sr . Индикатором наличия Rb служит ^{85}Rb — главный изотоп Rb. Одной из наиболее серьезных проблем масс-спектрометрии является изотопное фракционирование при испарении. Для разницы в две массовых единицы, такой как в случае ^{87}Rb и ^{85}Rb , фракционирование измеренных

изотопных отношений может превышать 1 %. Рубидий имеет только два природных изотопа, поэтому невозможно внести поправку измеренных изотопных отношений на фракционирование. Чтобы получать точные результаты, необходимо очень тщательно соблюдать установленную процедуру измерения как для образцов, так и для стандартов. Стронций имеет четыре изотопа: 84, 86, 87 и 88. Измеренное $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ дает содержание стронция в образце, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — долю радиогенного стронция, а $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ используется для нормирования по значению 0,1194. Это нормирование позволяет внести поправку на фракционирование в ходе масс-спектрометрического анализа. Изотопные отношения, стандартные отклонения и нормализационные поправки вычисляются в ходе измерений на компьютерах, работающих в реальном масштабе времени.

Несколько стандартных минералов были выбраны для межлабораторного сопоставления результатов определений Rb-Sr и K-Ar методами. Лэнфере и Далримпл [9] приготовили 1,1 кг мусковита. Этот стандарт — мусковит P-207 — Геологической службой США был направлен в 55 лабораторий, где производятся определения возраста K-Ar и Rb-Sr методами. Из них 33 лаборатории прислали K-Ar данные, а 14, кроме того, и Rb-Sr результаты. В 1976 г. Лэнфере и Далримпл [10] опубликовали окончательную сводку K-Ar и Rb-Sr определений по мусковиту P-207. Полученные цифры хорошо согласуются. Они показали среднее межлабораторное отклонение 1,2 % для K-Ar и 2,8 % для Rb-Sr возрастов. В пересчете на новые константы средний K-Ar возраст для мусковита P-207 составляет 83 млн. лет, а средний Rb-Sr возраст — 85,7 млн. лет. Согласно этим авторам, такая разница в возрасте может быть обусловлена аномальным составом обычного стронция. Хотя Rb-Sr возрасты согласуются довольно хорошо, существует значительная разница в приводимых концентрациях обычного стронция. Так, изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ обнаруживают сильный разброс: приводимые значения колеблются в диапазонах 0,9940—1,103 и 198—336, соответственно.

На рис. 5 приведена Rb-Sr эволюционная диаграмма для стандартного мусковита P-207. Каждая точка на этой диаграмме соответствует единичному или среднему значению, определенному в одной лаборатории. Точки разбросаны вокруг прямой линии, которая соответствует смесям стронция образца и обычного стронция. Такая линия смешивания, показанная на рис. 5, связывает образец, имеющий наименьшее содержание обычного стронция, с предполагаемым обычным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равным 0,71, параллельно этой линии дается линия избыточного обычного стронция, который вызвал разброс данных. Количество избыточного обычного стронция варьирует от 1 до 5 мкг/г. Основываясь только на этих данных, нельзя решить, имеет ли добавленный обычный стронций нормальное или несколько повышенное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Значит, такие данные не позволяют отли-

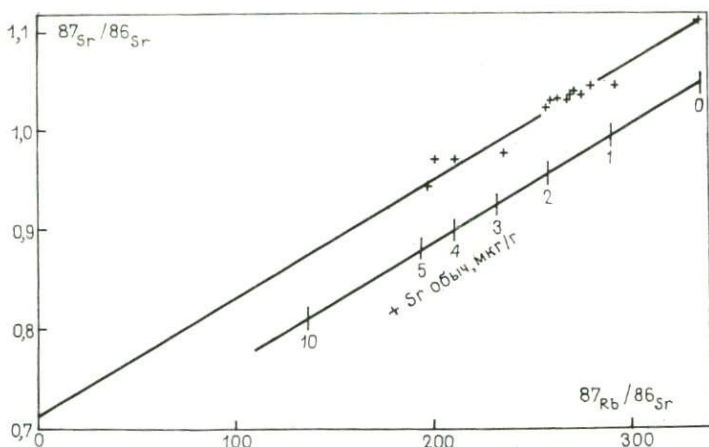


Рис. 5. Rb-Sr эволюционная диаграмма, показывающая результаты анализов мусковита Р-207 (международный стандарт Геологической службы США)

чить обычный стронций, связанный с загрязнением в лаборатории, от неомогенного распределения богатых стронцием включений в слюдах. Авторам работы [18] удалось показать, что загрязнение стронцием может иметь место в слюдах в микрограммовом диапазоне, если при анализе образца использовалась стеклянная посуда. По полевым шпатам подобного явления не отмечается. Согласно этим авторам, некоторые агрессивные кислотные компоненты могут оставаться в остатках слюды, неполностью высушенных после растворения в HF и HCl. Эти компоненты могут вызвать выщелачивание стекла. И опять-таки, линейное распределение данных на Rb-Sr эволюционной диаграмме отвечает линии смешивания мусковита и обычного стронция, и она не должна ошибочно приниматься за изохрону.

Загрязнение обычным стронцием представляет собой серьезную проблему при датировании молодых слюд. Для датирования пригодны только образцы с большим содержанием Rb и малым содержанием Sr. Однако эти образцы весьма чувствительны к загрязнению обычным стронцием. Один из крайних случаев был описан Г. Вютрихом [19]. Для аплита из района Чесситурм (Центральные Альпы) он определил доальпийский возраст по образцам породы в целом и альпийский возраст по изохроне: биотит — порода в целом. Экспериментальные данные показывают возможное загрязнение обычным стронцием, что представлено на Rb-Sr эволюционной диаграмме (рис. 6). Если предположить загрязнение стронцием только слюды, а не валовой пробы, то 0,1 мкг/г $\text{Sr}_{\text{общ}}$ уменьшили бы значение возраста от 10,4 до 9,8 млн. лет. При добавлении к биотиту 2,04 мкг/г $\text{Sr}_{\text{общ}}$ возраст по изохроне: биотит — порода в целом уменьшился бы до нуля. Если и слюда, и валовая проба загрязнены, то требуется 4,2 мкг/г $\text{Sr}_{\text{общ}}$, чтобы получить нуле-

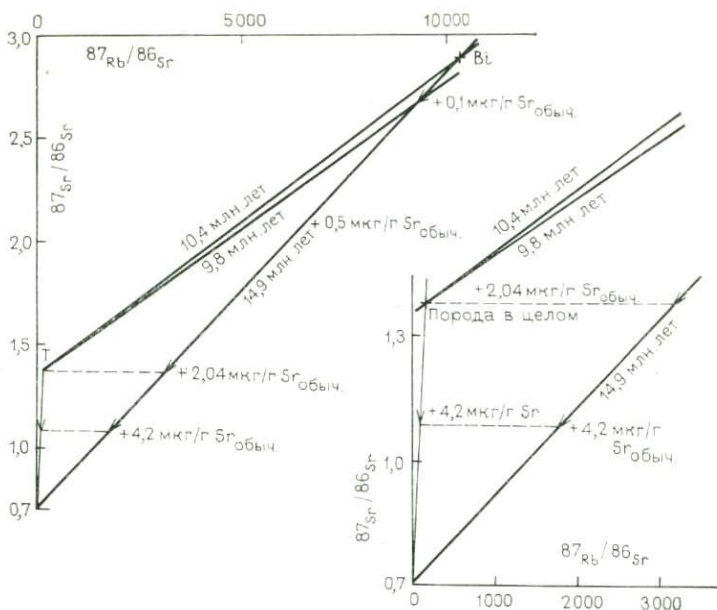


Рис. 6. Rb-Sr эволюционная диаграмма для биотита и образца породы в целом из аплита Чесситурм (Центральные Альпы)

вой возраст. Путем измерения менее чувствительных образцов из близлежащих пород можно показать, что по всему региону изохроны: биотит — порода в целом дают 10 млн. лет. Последние два примера показывают, что датирование экстремальных образцов включает еще некоторые аналитические проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brooks C., Hart S. R., Wendt L. Realistic use of twoerror regression treatments as applied to rubidium-strontium data. *Rev. Geophys. Space Phys.* 10, 551—577 (1972).
2. Catanzaro E. J., Murphy T. J., Garner E. L., Shields W. R. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of terrestrial rubidium. *J. Res. U. S. Nat. Bur. Stand., Sect. A.* 73A, 511—516 (1969).
3. Faure G., Hurley P. M. The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalts: application to the origin of igneous rocks. *J. Petrol.* 4, 31 (1963).
4. Fung P. C., Shaw D. M. Na, Rb and Tl distribution between phlogopite and sanidine by direct synthesis in a common vapor phase. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 703—708 (1978).
5. Grauert B. Die Entwicklungsgeschichte des Silvretta-Kristallins auf Grund radiometrischer Altersbestimmungen. *Dissertation Bern* (1969).
6. Hurley P. M., Hughes H., Faure G., Pinson W. H., Fairbairn H. W. Radiogenic Strontium-87 model of continent formation. *J. Geophys. Res.* 67, 5315 (1962).
7. Jäger E., Niggli E. Rubidium-Strontium-Isotopenanalysen an Mineralien und Gesteinen des Rotondogranites und ihre geologische Interpretation. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 44, 61—81 (1964).

8. Jäger E., Wagner G. A., Miller D. S. Apatite fission track ages from the Suretta-nappe, Central-Alps (in prep.)
9. Lanphere M. A., Dalrymple G. B. P-207 — An interlaboratory standard muscovite for argon and potassium analyses. *J. Geophys. Res.* 70, 3497—3503. (1965).
10. Lanphere M. A., Dalrymple G. B. Final compilation of K-Ar and Rb-Sr measurements on P-207, the USGS interlaboratory standard muscovite. *US Geol. Survey Prof. Paper* 840, 127—130 (1976).
11. Long P. E. Experimental determination of partition coefficients for Rb, Sr, and Ba between alkali feldspar and silicate liquid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 833—846 (1978).
12. Moore L. J., Barnes I. L., Murphy T. J. The absolute abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of strontium. *J. Res. U. S. Nat. Bur. Stand., Sect A* (1977).
13. Nicolaysen L. O. Graphic interpretation of discordant age measurements on metamorphic rocks. *Ann. New York Acad. Sci.* 91, 198—206 (1961).
14. Papanastassiou D. A., Wasserburg G. J. Lunar chronology and evolution from Rb-Sr studies of Apollo 11 and 12 samples. *Earth Plan. Sci. Lett.* 11, 37—62 (1971).
15. Rybach L., Hafner S., Weibel M. Die Verteilung von U-Th, Na, K und Ca im Rotondogranit. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 42, 307—320 (1964).
16. Steiger R. H., Jäger, E. Subcommission on Geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Plan. Sci. Lett.* 36, 359—362 (1977).
17. Steinitz G., Jäger E. K-Ar and Rb-Sr age determinations on phengites from the Suretta-nappe, Central Alps (in prep.)
18. Wasserburg G. J., Wen T., Aronson J. Strontium contamination in mineral analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 407—410 (1964).
19. Wüthrich H. Rb-Sr-Altersbestimmungen am alpin metamorph überprägten Aarmassiv. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 45, 875—971 (1965).

A. ХОФМАНН

Rb-Sr метод датирования тонких пластин. Несовершенный метод определения возраста метаморфизма

Изотопное датирование метаморфических событий затруднительно в своей основе, поскольку возрастание и падение температуры в процессе метаморфизма могут идти постепенно, и расстояние, в пределах которого происходит изотопное уравнивание, *a priori* неизвестно. Поэтому здесь сталкиваются со следующей дилеммой: если система, выбранная для датирования, мала, например представлена отдельными минеральными зернами, то изотопное уравнивание может происходить еще долгое время после метаморфической кристаллизации, и изотопный возраст отражает какую-то точку в ходе поднятия и остывания данной области. Если же система, выбранная для датирования, очень велика, нельзя быть уверенным, что изотопное уравнивание действительно имело место во время

метаморфизма. Например, при датировании какого-то тела ортогнейса Rb-Sr методом по породе в целом геохронолог не знает, отражает ли полученная при этом изохрона время первоначального внедрения интрузии или время метаморфизма, который преобразовал этот гранит в гнейс. Если геохронолог выбирает одну из этих моделей только на основании изохроны по образцам породы в целом, то он просто вводит в заблуждение геолога, который хочет использовать геохронологическую информацию.

Возникает вопрос, каков же должен быть оптимальный размер изотопной системы для датирования метаморфизма. Большой частью нам это неизвестно. Во многих случаях между слишком большим и слишком малым размерами компромиссным вариантом может служить датирование Rb-Sr методом тонких пластин образцов полосчатого гнейса.

В качестве примеров, иллюстрирующих возможность определения возраста метаморфических событий таким методом, могут служить работы [2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 13]. Результаты усилий, предпринятых этими авторами, многообещающие, но менее определенные, чем хотелось бы. Так, в серии исследований, проведенных Т. Кроу и Ж. Дэвисом, было установлено, что различные серии тонких пластин, отобранных из одного и того же обнажения, показывают значимо различающиеся возрасты. Следовательно, такой подход сам по себе нельзя применять без разбора к любой метаморфической породе, что, впрочем, справедливо и для других методов.

Представляется, что к этой проблеме можно подойти со следующих теоретических и эмпирических позиций.

1. Необходимо найти петрографические и химические (по главным элементам) критерии для определения максимального объема пород, в котором в процессе метаморфизма происходит изотопное уравнивание. Это может быть зона взаимодействия между пелитовыми и карбонатными слоями. Равновесие по главным элементам может быть проведено микрозондовым анализом отдельных минеральных фаз (проверка однородности состава). Если принять, что кинетическое поведение (масштаб уравнивания) второстепенных элементов Rb и Sr было примерно тем же, то данный объем породы может быть выбран для датирования по тонким пластинам. Эта система даст в результате хорошо определенную изохрону, датирующую время метаморфизма, либо покажет разброс точек в случае, если система была нарушена после метаморфизма. Однако такое нарушение должно быть отражено и в других химических данных (изотопы кислорода, регрессивные реакции).

2. Можно выбрать какое-либо обнажение и выполнить большое число Rb-Sr измерений по отобранным из него образцам, увеличивая постепенно размер системы при каждой последующей серии измерений: если наименьшие практически возможные системы — минеральные зерна испытали постметаморфическую

потерю радиогенного дочернего изотопа, минеральные возрасты могут быть согласующимися или расходящимися в зависимости, например, от скорости охлаждения. При увеличении линейного размера системы от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров, т. е. небольших валовых проб, можно получить новые согласующиеся возрасты, которые будут одинаковыми для серий, взятых из различных частей того же обнажения. Наконец, большие по размерам пробы (массой порядка 1 кг) из одного обнажения или из всей формации могут позволить «заглянуть сквозь» метаморфизм и датировать некоторые более ранние геологические события (внедрение интрузии, осадконакопление, диагенез?).

3. Для оценки пределов приемлемого изотопного масштаба уравнивания можно использовать экспериментальные данные. Однако конвективное перемещение поровых флюидов (инфильтрацию) очень трудно определить количественно. Интуитивно можно ожидать обратную зависимость между температурой метаморфизма и степенью уравнивания, обусловленной миграцией флюидов. Это предположение основывается на том факте, что осадки и слабометаморфизованные осадочные породы содержат больше воды, чем высокометаморфизованные осадочные породы. Многие метаморфические реакции включают дегидратацию кристаллических фаз, и таким образом может возникнуть большое количество водных растворов, которые просачиваются через слабометаморфизованные породы. При более высоких температурах породы становятся относительно более сухими, и эффективным механизмом переноса является диффузия. Поэтому данные диффузии применимы для оценки минимальных масштабов переноса и уравнивания в метаморфических породах. При 700 °C коэффициент диффузии для Sr, вероятно, будет равен $D = 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в водных растворах (по оценкам на основании ионной проводимости [1]), $D = 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в гранитном расплаве (измерения в обсидиановом стекле [11]) и $D = 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в кристаллических фазах (оценка на основании данных по диффузии Sr в полевом шпате [12]). По этим данным масштаб переноса соответственно составляет несколько сотен метров, около 1 м и около нескольких сантиметров, если продолжительность процесса метаморфизма принять равной 10 млн. лет. Эти расстояния должны быть еще уменьшены, особенно в случае диффузии в условиях наличия поровых флюидов, поскольку эффективный коэффициент диффузии в породе меньше такового в самом флюиде (в расплаве или водном растворе). В предположении локального равновесия между флюидом и твердой фазой коэффициент диффузии в породе может быть выражен уравнением:

$$D_{\text{пор}} = \beta D_{\text{фл}} / \tau [(1 - \beta)k + \beta],$$

где β — объемная доля порового флюида; τ — извилистость диффузионного пути и k — валовый коэффициент распределения

между твердой и жидкой фазами, $k = C_S/C_L$ [6]. Расстояния переноса, определенные таким образом, следует использовать только в качестве приблизительных ориентиров оценки масштаба уравнивания в различных метаморфических обстановках. Отсюда следует, что метод тонких пластин является наиболее перспективным для датирования мигматитов, где частичное расплавление уравнивает породу в пределах расстояния до 1 м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fletcher R. C., Hofmann A. W. Simple models of diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism. In: *Geochemical Transport and Kinetics*. Hofmann A. W., Giletti B. J., Yoder Jr., H. S., Yund R. A. (eds.). Carnegie Inst. Wash. Publ. 634, pp. 243—259 (1974).
2. Grauert B. Rb-Sr isotopic study on whole rocks and minerals from the Baltimore Gneiss of the Phoenix Dome, Baltimore County, Maryland. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 73, 1003—1007 (1974).
3. Grauert B., Hall L. M. Rb-Sr isotopic study on small whole-rock slabs and their minerals from the Manhattan Schist, Manhattan Prong, New York. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 73, 1007—1010 (1974).
4. Hofmann A. W. Effect of regional metamorphism on the behavior of Rb and Sr in micas and whole-rock systems of the Belt Series, northern Idaho. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 71, 559—563 (1972).
5. Hofmann A. W., Grauert B. Effect of regional metamorphism on whole-rock Rb-Sr systems in sediments. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 72, 299—302 (1973).
6. Hofmann A. W., Magaritz M. Equilibrium and mixing in a partially molten mantle. pp. 37—41; in: *Magma Genesis, Proceedings of the Chapman Conference on Partial Melting in the Earth's Upper Mantle*. H. J. B. Dick (ed.) Oregon Dept. Geology and Mineral Industries, Bulletin 96 (1977).
7. Krogh T. E., Davis G. L. Geochronology of the Grenville Province. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 67, 224—233 (1969).
8. Krogh T. E., Davis G. L. Paragneiss studies in the Georgain Bay area 90 km southeast of the Grenville Front. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 69, 339—341 (1971).
9. Krogh T. E., Davis G. L. The effect of regional metamorphism on U-Pb systems in zircons and a comparison with Rb-Sr systems in the same whole rock and its constituent minerals. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 72, 601—610 (1973).
10. Krogh T. E., Davis G. L., Aldrich L. T., Hart S. R., Stueber A. Geological history of the Grenville Province. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 66, 528—536 (1968).
11. Magaritz M., Hofmann A. W. Diffusion of Sr, Ba, and Na in obsidian. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 595—605 (1978).
12. Misra N. K., Venkatasubramanian, V. S. Strontium diffusion in feldspars — a laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 837—838 (1977).
13. Pidgeon R. T., Compston W. The age and origin of the Cooma Granite and its associated metamorphic zones, New South Wales. *J. Petrol.* 6, 193—222 (1965).

Новый подход к Rb-Sr датированию осадочных пород

Rb-Sr метод определения возраста является классическим изотопным методом, который успешно используется на протяжении многих лет для датирования времени внедрения плутонических пород, излияния вулканитов или перекристаллизации метаморфических пород. Недавние попытки измерения возраста осадочных пород и минералов с помощью этого метода, после того как Кормье [6] впервые применил его для глауконитов, оказались неудачными по следующим трем причинам: 1) в большинстве исследований, исключая единичные случаи анализа глауконита или выделенных глинистых минералов, измерения проводились по образцам породы в целом; 2) эти исследования практически не сопровождались минералогическим контролем; 3) метаморфическая история осадочных пород часто была либо неизвестна, либо не принималась во внимание.

В 1966 г. М. Боном с сотрудниками [1] разработали новый подход к датированию осадочных пород с использованием только глинистых минералов. Эти минералы представляют собой единственную силикатную фракцию осадочной породы, которая способна образовываться, приходить в равновесие и оставаться стабильной в термодинамических условиях на поверхности Земли [14, 15]. В основе такого подхода лежит понимание генезиса глинистых минералов, поскольку только те минералы, которые являются «новообразованными» в процессе седиментации или «преобразованными» в период, непосредственно следовавший за отложением осадков, могли уравновесить свой изотопный состав с окружающей средой и тем самым могли быть использованы при геохронологических исследованиях осадочных пород.

Этот новый подход к датированию осадочных формаций и представлен в настоящей статье. Она разделена на три части, при этом в первой дается краткое описание петрографии осадочных пород, в связи с тем что данный метод требует серьезных минералогических исследований. Во втором разделе применение метода демонстрируется на конкретных примерах хорошо изученных разрезов осадочных пород, где представлены различные генетические типы глин. И, наконец, третий раздел посвящается применению этого метода для датирования докембрийских отложений.

1. КРАТКИЙ ОБЗОР ДАННЫХ ПО ПЕТРОГРАФИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Глинистые минералы сконцентрированы в осадочной породе во фракции < 2 мкм, которую можно легко выделить [18]. Как правило, такая фракция содержит только глинистые минералы, но иногда в ней встречаются такие минералы, как кварц, кальцит или полевые шпаты. Поэтому необходимо проанализировать тонкую фракцию < 2 мкм рентгеновским дифрактометрическим методом с тем, чтобы установить принадлежность глинистых минералов к определенной группе, а также присутствие других минералов.

1.1. Различные группы глин

Глинистые минералы подразделяются на несколько групп, каждая из которых более или менее легко распознается с помощью рентгеновского дифрактометрического метода [19]. Для этого глинистые фракции обрабатываются этиленгликолем, затем в течение 12 ч парами моногидрата гидразина и после этого в течение 4 ч нагреваются и выдерживаются при температуре 490°C . После каждой обработки выделенные фракции анализируются рентгеновским методом и полученные анализы сравниваются. Характер реакции глин с этими препаратами позволяет выявить состав глин и определить их содержание.

Группа слюд. Главный минерал этой группы иллит — весьма распространенный глинистый минерал, специфической особенностью которого является нечувствительность к трем указанным выше типам обработки. К этой же группе относится и глауконит, который представляет собой железосодержащую разновидность иллита.

Группа хлорита. Хлориты — тоже широко распространенные глинистые минералы. Они нечувствительны к обработке этиленгликолем и моногидратом гидразина, но по-разному реагируют на нагревание в соответствии с содержанием в них железа.

Группа каолина. Наиболее распространенный минерал этой группы — каолинит, который характеризуется рентгеновским рефлексом, соответствующим простой форме $\{001\}$ в области 7 \AA ($0,7 \text{ нм}$)*, где иногда трудно отличим от хлорита. Будучи нечувствительными к этиленгликолю, каолиниты нестабильны при нагревании. Более того, каолинит превращается в дикиит или пиррофиллит в процессе диагенеза или слабого метаморфизма [8]. Каолинит также чувствителен к парам моногидрата гидразина: основной рефлекс 7 \AA ($0,7 \text{ нм}$) смещается в область 10 \AA (1 нм), что позволяет легко отличить его от хлорита.

* По всей работе сохранены те единицы измерения, которыми пользовались авторы. Однако в скобках для удобства единицы измерения переведены в систему СИ.

Каолинит относится к минералам, формирующимся почти исключительно в континентальных корах выветривания [17]. Его присутствие в глинистой фракции представляет интерес для геохронолога по следующим причинам: 1) если каолинит аутигенный, то, следовательно, порода выветрелая, и определять ее возраст бесполезно; 2) если каолинит имеет обломочный генезис, то нет смысла его датировать [4].

Группа смектита. Смектиты, называемые также монтмориллонитами, составляют группу «набухающих глинистых минералов». Межслоевые связи в этих минералах чрезвычайно слабые, что позволяет молекулам воды беспрепятственно проникать в структуру. Эта добавка воды приводит к вариациям периодичности слоистости. Обычная обработка этих минералов приводит к следующим результатам: необработанные смектиты имеют период примерно 14 Å (1,4 нм); этиленгликоль, который занимает место воды между слоями, вызывает разбухание и ведет к базальному рефлексу [001] при 17 Å (1,7 нм); после обработки моногидратом гидразина этот рефлекс смещается из области 14 Å (1,4 нм) в область 12 Å (1,2 нм); после удаления воды нагреванием рефлекс [001] фиксируется в области 10 Å (1 нм).

Группа смектита подразделяется на многочисленные подгруппы, в зависимости от степени замещения тетраэдрического кремния алюминием, валентности и химической природы октаэдрических катионов и компенсирующих катионов в межслоевых промежутках. Более подробно эти вопросы рассматриваются в книге Милло [14, 15].

Группа смешаннослойных минералов. Термин «смешаннослойные» объединяет большое семейство глинистых минералов, часто плохо изученных. Обзор номенклатуры этих минералов можно найти в книгах [12, 13 и 19], причем значительная часть работы [19] посвящена рассмотрению этих минералов. В самом общем виде можно сказать, что эти глины состоят из слоев различной природы, которые могут перемежаться равномерно или неравномерно. Число комбинаций может, очевидно, быть неограниченным, но на практике оказывается, что наиболее распространенные типы представлены ассоциациями слоев иллита и смектита или хлорита и смектита.

Группа палыгорскита. Палыгорскит, и в частности, аттапульгит, рассматриваемый ниже, относятся к специфической группе глинистых минералов, которые характеризуются тем, что имеют волокнистую, а не уплощенную форму. В их структуре, сформированной соединенными узкими пластинками, образуются каналы, где размещаются катионы.

Заключение. Мы ограничились здесь лишь кратким обзором глин. Необходимо отметить при этом, что глинистые минералы во фракции < 2 мкм редко встречаются в виде индивидуальных разновидностей, обычно эти фракции представляют собой смесь одного или более компонентов.

1.2. Генетические типы глинистых минералов

В настоящее время литологи выделяют четыре механизма формирования глинистых минералов.

1. Унаследование — при механическом осаждении обломочных глинистых частиц, смытых в бассейны седиментации с континентов.

2. Новообразование — в результате химического осаждения ионов из окружающей среды в ходе осадконакопления.

3. Преобразование — в результате преобразования минералов при переходе первичного глинистого минерала в другой глинистый минерал путем ионного обмена с окружающей средой; этот процесс идет без структурных перестроек (например, преобразование плоскочешуйчатого смектита в иллит, который имеет такую же структуру).

4. Перекристаллизация, которая тоже является результатом изменения первичного глинистого минерала, но со структурной перестройкой (например, перекристаллизация плоскочешуйчатого смектита в волокнистый аттапульгит).

Из четырех указанных механизмов три первых наиболее часто привлекаются для объяснения присутствия глинистых минералов в осадочных породах. Образование аттапульгита недавно было объяснено перекристаллизацией [20]. Необходимо отметить, что среди специалистов различных школ существуют значительные разногласия относительно генезиса глин. Так, большинство американских и советских исследователей считают, что, за исключением глауконитов, преобладающая часть глин, если не все глинистые минералы, имеют обломочное происхождение. В то же время Милло и его соавторы, хотя и рассматривают в качестве основного механизма образования глин механический перенос, но допускают также возможность действия трех других в определенных условиях.

Отсюда совершенно очевидна необходимость проведения минералогического анализа осадочных образований, который должен предшествовать геохронологическим исследованиям, с тем чтобы установить происхождение глин, поскольку только часть из них способна уравниваться с окружающей средой в условиях земной поверхности.

1.3. Некоторые методы лабораторных исследований

Минералогические исследования, базирующиеся главным образом на рентгеновском дифрактометрическом анализе, в совокупности с классическими методами полевых наблюдений (изучение фаций, структур, деформаций, сланцеватости и т. д.) позволяют определить природу и генезис глинистых минералов. Эти операции технически несложные, но могут быть применены только по отношению к иллитам. Результаты химического

анализа могут быть полезными и для характеристики окружающей обстановки глин.

Степень кристалличности иллита. Ширина дифракционных пиков минералов с 100 Å (10 нм) на диаграмме зависит от упорядоченности кристаллической решетки, т. е. от степени кристалличности минерала. Так, хорошо кристаллизованный иллит имеет острые пики, а неупорядоченный — наоборот, широкие и, возможно, неправильной формы.

Методика определения степени кристалличности иллита предложена Кюблером [11]: ширина пика [001] на его полувысоте. Этот метод, хотя и простой, быстрый и точный, не зависит от высоты пиков и препаратов тонких срезов, и все же имеет ряд недостатков. Он в существенной мере зависит от условий эксперимента, в частности, от скорости движения ленты и от постоянной времени.

Соответствующие значения степени кристалличности будут характеризовать иллиты из разных зон: седиментации или диagenеза, очень слабого метаморфизма (также именуемой анхизоной) или метаморфизма зеленосланцевой фации (или эпизоны).

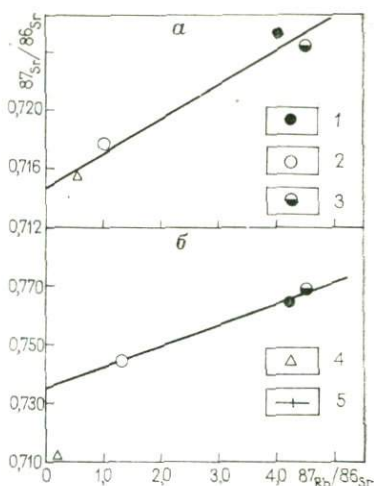
Полиморфные модификации иллита. Иллиты обычно представлены двумя различными модификациями: политипами 1М и 2М. Метод определения этих политипов описан в работе Дюнуаз [2].

Полиморфная модификация 2М образуется только при высокой температуре. Ее присутствие в осадке можно объяснить лишь двумя причинами: либо порода метаморфизована, что должно быть установлено с помощью других критериев; либо порода не затронута перекристаллизацией, что указывает на обломочный генезис иллита. Сформировавшись в другом месте, они в процессе континентального выветривания высвобождаются и переносятся водными потоками в бассейны седиментации. Политип 1М формируется при низких температурах и представляет собой разновидность иллита, которая может возникнуть путем новообразования, преобразования или перекристаллизации, как указывалось выше. Экспериментальные исследования Хардера [10], более того, показали, что иллит может формироваться при комнатной температуре и нормальном давлении из морской воды. Эти две полиморфные модификации соответствуют двум различным механизмам образования одного и того же минерала, и такая двойная или тройная возможность существуют для многих глин.

Некоторые несложные лабораторные эксперименты позволяют установить заметную разницу изотопного поведения стронция в иллитах 1М и 2М. Обломочный иллит 2М из триасового песчаника Вогез (Франция) и осадочный иллит 1М из докембрийских глинистых сланцев Мавритании были одинаково обработаны разбавленной кислотой (холодной 2,5 н. HCl в течение 15 мин). Различные фракции (необработанный иллит, кислот-

Рис. 1. Влияние выщелачивания 2,5н. HCl на отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в иллитах 2М (а) и 1М (б).

1 — необработанный иллит; 2 — кислотные вытяжки; 3 — остаток от выщелачивания; 4 — карбонат; 5 — аналитическая погрешность



ная вытяжка и силикатный остаток от выщелачивания) анализировались одновременно, а затем был проведен анализ ассоциирующегося с ним известняка. В случае иллита 2М точка известняка (карбоната) лежит на линии, соединяющей точки, отвечающие трем вышеуказанным фракциям иллита (рис. 1, а). Это означает, если не вдаваться в детали, что стронций, адсорбированный на иллите, который был выщелочен разбавленной кислотой (кислотная вытяжка), находится в изотопном равновесии со стронцием поровых вод, представленным стронцием карбоната. Это можно продемонстрировать и на других примерах. В случае иллита 1М точка карбоната отчетливо располагается ниже линии, проведенной через три указанные точки иллита (необработанный, кислотная вытяжка, остаток) (см. рис. 1, б). Объяснить это можно тем, что с кислотой удаляется не только стронций, адсорбированный минералами, но также экстрагируется и $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$ из минералов, в то время как для иллита 2М такой процесс не характерен. Способность к сохранению радиогенного ^{87}Sr выше для иллита 2М, который имеет лучшую кристалличность и тем самым более прочные связи в межслоях, чем иллит 1М. Эта разница в геохимическом поведении является важным аргументом, свидетельствующим об осадочном или диагенетическом происхождении иллита 1М.

Содержание и изотопный состав стронция карбонатов, ассоциированных с глинами. Все исследования, в том числе экспериментальные, по содержанию стронция в карбонатах показывают, что эти минералы, независимо от степени преобразования, ведут себя как открытые системы — доноры стронция [3]. Так, например, арагонит очень богат стронцием (около 8000 мкг/г), первичный же кальцит содержит 500 мкг/г, а вторичный кальцит, доломит или мрамор еще меньше — около 100 мкг/г. Количество стронция в карбонатах, ассоциированных с глинами,

может поэтому служить хорошим контролирующим фактором эволюции изучаемого разреза осадочных пород.

Стронций в карбонатах находится в изотопном равновесии с морской водой, из которой он осаждается. В ходе геологического времени происходит систематическое изменение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах, и его можно проследить, во всяком случае для фанерозоя, анализируя отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах известного стратиграфического положения [9]. По докембрию данных гораздо меньше. В общем случае можно сказать, что $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ морского Sr 1000 млн. лет назад составляло около 0,7055; 580 млн. лет назад — около 0,7094, затем в оксфордское время резко упало до 0,7067, увеличившись в современной морской воде до 0,7090. Далее будет показано, насколько важны эти параметры. Так, с одной стороны, эмпирически установлено, что стронций, содержащийся в метаморфизованных известняках, почти всегда имеет отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, которые не попадают в диапазон значений 0,7055—0,7090. С другой стороны, если глинистые минералы сформировались или были преобразованы путем ионного обмена в осадочной обстановке, они содержат стронций, в котором отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ теоретически должны быть равны или близки отношениям, типичным для такой обстановки, иначе говоря, стронций адсорбируется глинами или улавливается известняками.

1.4. Заключение

Краткий обзор петрографии осадочных минералов позволяет выделить следующие главные моменты: глинистые минералы подразделяются на группы, которые можно различить с помощью рентгеновского дифрактометрического метода и, исключая каолинит, который всегда обломочный, они могут иметь четыре различных пути происхождения: унаследование, новообразование, преобразование или перекристаллизация; наконец, одна и та же группа глин может возникать различными путями.

При геохронологических исследованиях осадочных пород необходимо использовать такие минералогические критерии, как полиморфные модификации иллитов или степень их кристалличности, поскольку они позволяют определить происхождение глин. К важным показателям относятся также концентрация и изотопный состав стронция в карбонатах, которые предоставляют информацию относительно состояния анализируемого разреза осадочных пород, — она будет разной в случаях слабого метаморфизма, диагенеза, или пород, не затронутых процессами перекристаллизации.

Важно иметь эту информацию наряду с данными полевых наблюдений до начала намечаемых изотопных исследований, поскольку в совокупности они позволяют создать хорошую основу для интерпретации полученных результатов.

2. ДЕМОНСТРАЦИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА

Необходимо показать возможность практического применения всех этих методов анализа. В данном разделе это демонстрируется на примерах хорошо изученных и биостратиграфически охарактеризованных разрезов отложений, причем выбор их диктовался генезисом содержащихся в них глинистых минералов.

2.1. Глины в современных осадках

Всесторонние исследования глин, проведенные Дэшем [7] на образцах, отобранных в Атлантическом океане, показали, что эти обломочные минералы не достигли изотопного равновесия с окружающей морской водой. Более поздние работы других авторов подтвердили его выводы. Однако при изучении осадков южной части Тихого океана было установлено, что смектиты и цеолиты, по-видимому, в настоящее время представляют собой продукты взаимодействия базальтов и морской воды.

К северу от архипелага Туамоту, в районе, где глубина океана составляет 4650 м, был отобран керн (колонка длиной 20 см). Верхние 10 см представлены гомогенным коричневым илом с палагонитом, филлипситом, мелкими марганцевыми конкрециями и некоторым количеством нонтронита (железистого смектита). Под этим рыхлым осадком находится уплотненный вулканогенно-осадочный горизонт, который возник за счет вул-

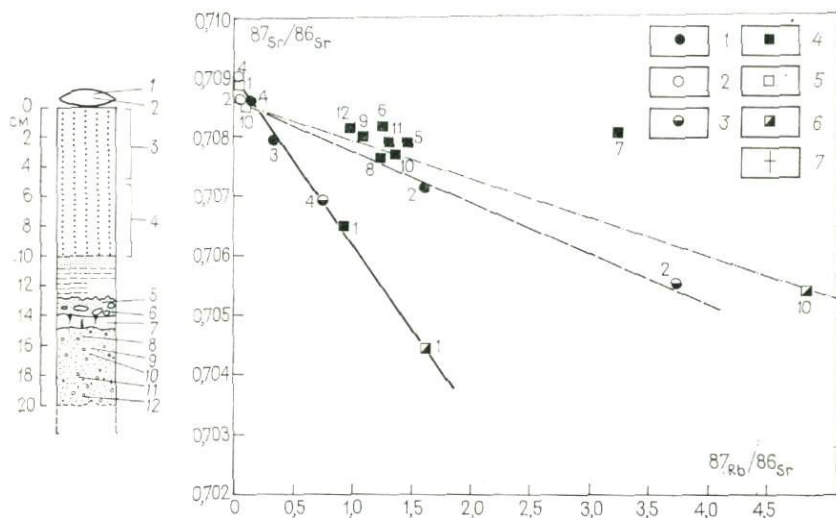


Рис. 2. Rb-Sr эволюционная диаграмма керна донных осадков одной из скважин южной части Тихого океана, вблизи архипелага Туамоту.

1 — необработанные глинистые фракции; 2 — кислотные вытяжки из глинистых фракций; 3 — остатки от выщелачивания глинистых фракций; 4 — необработанные образцы породы в целом; 5 — кислотные вытяжки из образцов породы в целом; 6 — остаток из выщелачивания образцов породы в целом; 7 — аналитическая погрешность

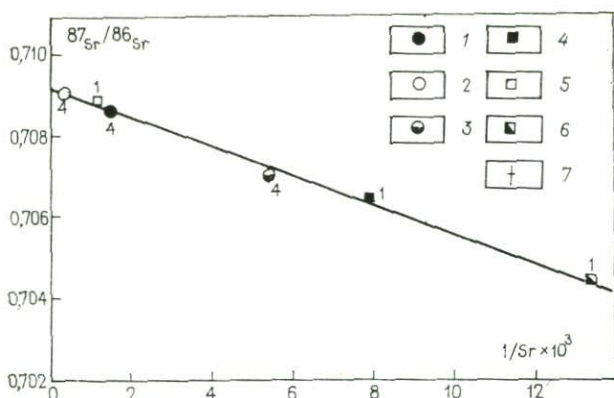


Рис. 3. Диаграмма смешивания для верхней части разреза осадкой южной части Тихого океана.

1 — необработанная глинистая фракция; 2 — кислотная вытяжка из глинистой фракции; 3 — остаток от выщелачивания глинистой фракции; 4 — необработанный образец породы в целом; 5 — кислотная вытяжка из образцов породы в целом; 6 — остаток от выщелачивания образца породы в целом; 7 — аналитическая погрешность

канического материала, превратившись в породу, богатую филлипситом, с небольшим количеством глинистой смектитовой фракции. Между морской водой и осадком развиты полиметаллические конкреции, ядра которых близки по своим свойствам к осадкам неконсолидированных горизонтов: они содержат вулканогенно-осадочный материал, очень богатый филлипситом со смектитом. Часть образцов до изотопного анализа была обработана разбавленной кислотой (1н. HCl), и три фракции для каждого из них (необработанный образец, кислотная вытяжка, остаток после выщелачивания) были проанализированы порознь. Полученные результаты представлены на рис. 2. Точки располагаются вдоль трех прямых с отрицательными наклонами. Эти прямые, несомненно, являются линиями смешивания, поскольку изохроны на таких диаграммах всегда имеют положительный наклон. Для проверки этого достаточно нанести эти точки [$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; $1/\text{Sr}$] на диаграмму (рис. 3). Точки снова располагаются вдоль линии с отрицательным наклоном, а это значит, что $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ определяется, по-существу, количеством стронция: радиоактивный распад ^{87}Rb оказывает лишь незначительное влияние. Проанализированные образцы содержат смесь изотопных разновидностей стронция, которые определяются крайними точками линии, показанной на рис. 3: современный морской Sr с $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0,7090$ (точка пересечения с ординатой) и другой Sr с $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0,7035$ (остаток от выщелачивания породы 1). Если возраст этих осадков эоценовый, как было установлено фаунистически по радиоляриям, тогда последнее отношение станет равным 0,7035, т. е. характерным для базальтов.

На рис. 4 представлена схема интерпретации полученных данных с позиций условий образования и геохимической эво-

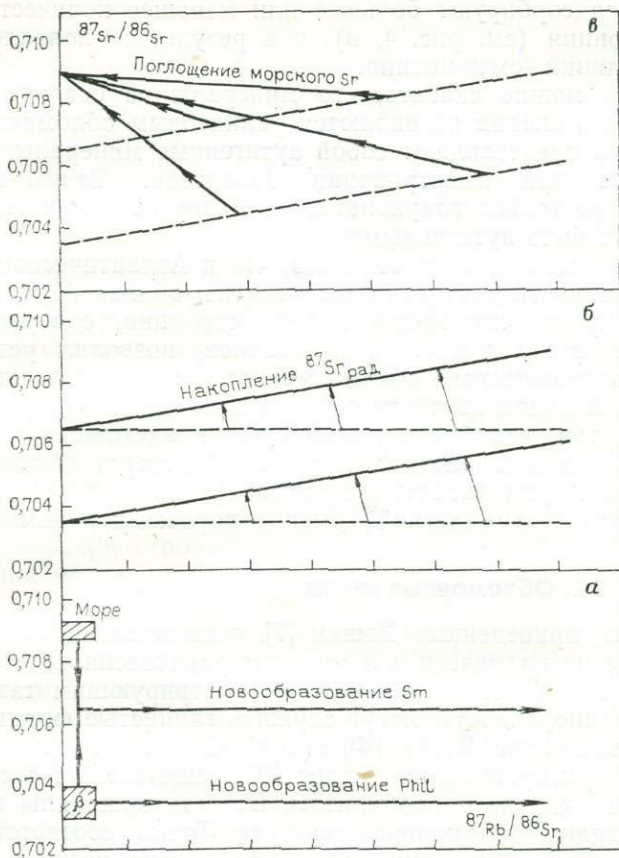


Рис. 4. Схема интерпретации данных по осадкам южной части Тихого океана.

Смектит — Sm; филлипсит — Phil; радиогенный стронций — $\text{Sr}_{\text{рад}}$

люции. Прежде всего (см. рис. 4, а) новообразованный филлипсит захватывает стронций непосредственно из выветрелого базальта ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7035$), тогда как рубидий, вероятно, из морской воды. Соответствующая филлипситу точка перемещается горизонтально по мере возрастания Rb/Sr. В то же время смектиты образуются с $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7065$, которое является промежуточным между таковыми морского стронция и стронция в базальтовых породах. Стронций, первоначально захваченный смектитом, вероятно, представляет смесь этих последних. Данные минералы захватывают и рубидий, и тогда соответствующие точки лежат на второй линии, параллельной первой. По мере накопления $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$ в кристаллических решетках (см. рис. 4, б) обе линии, которые являются изохронами, разворачиваются вокруг точек их пересечения с ординатой. Вместе с тем, эти

минералы адсорбируют большее или меньшее количество морского стронция (см. рис. 4, в), и в результате появляется несколько линий смешивания.

В итоге можно сказать, что минералы из осадков южной части Тихого океана не являются реликтовым обломочным материалом, а представляют собой аутигенные минералы, новообразованные при выветривании базальтов. Таким образом, в осадках не только глаукониты, но и другие глинистые минералы могут быть аутигенными.

Необходимо при этом отметить, что в Атлантическом океане смектиты аналогичного генезиса найдены вблизи Азорских островов [4] и что изотопный анализ стронция, содержащегося в поровых водах современных осадков, позволил установить процесс геохимического обмена между глинами и окружающей средой [5]. В целом изучение современных осадков показало, что даже при том, что большинство глин, в настоящее время находящихся на дне океанов и морей, являются обломочными, все же могут существовать и аутигенные глины, и эти минералы могут иметь геохимический обмен с поровыми водами.

2.2. Обломочные глины

Данные, приведенные Дэшем [7], показывают, что обломочные глины не находятся в изотопном равновесии со стронцием морской воды. Другим примером, иллюстрирующим такую изотопную неоднородность, могут служить глинистые фракции триасовых песчаников Вогез (Франция). Эта глинистая фракция содержит преимущественно иллит 2М, чаще всего в ассоциации с хлоритом, иногда с каолинитом. Все эти минералы в песчанике, очевидно, обломочного генезиса. Точки, соответствующие некоторым из этих глин, дают разброс на изохронной диаграмме (рис. 5). Такое их расположение увязывается с резуль-

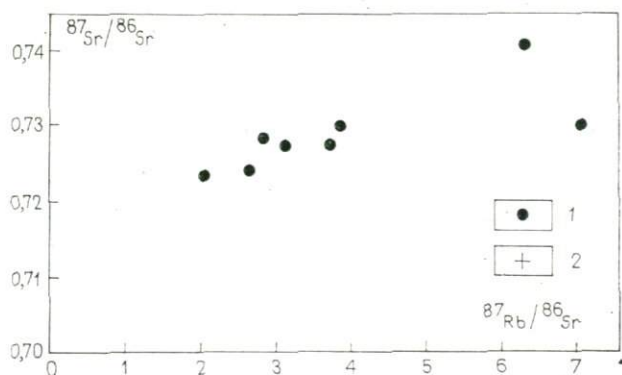


Рис. 5. Rb-Sr эволюционная диаграмма для тонкозернистых (<2 мкм) фракций триасовых песчаников Вогез (Франция).

1 — обломочные глины; 2 — аналитическая погрешность

татами предварительных минералогических исследований, поскольку глинистые фракции содержат минералы, которые относительно устойчивы к континентальному выветриванию (иллиты), минералы, которые в большей степени подвержены такому выветриванию (хлориты), и, наконец, минералы, которые образуются в ходе выветривания (каолиниты). Изотопный состав стронция в них, естественно, сильно колеблется.

2.3. Новообразованные глины

Типичным примером новообразованных глинистых минералов являются глаукониты. Два глауконита туронского возраста из пеллет Турина (Франция) были выделены из глинистого песчого мела наряду с фракцией смектита. Только по точкам валовых проб и двум глауконитам удастся провести прямую, которая согласуется со стратиграфией, давая возраст 86 млн. лет (рис. 6). В данном случае значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в точке пересечения этой линии с ординатой равно 0,706 и близко к таковому в туронском морском стронции 0,707. Эта порода представляет собой песчий мел, сложенный в основном карбонатом с высоким содержанием обычного стронция, и если изотопный возраст глауконита не противоречит стратиграфическому, изотопный состав стронция в глауконите в момент его формирования должен быть идентичен составу стронция, содержащегося в карбонатной фракции породы, т. е. стронция осадочной среды. Причиной, вызывающей такое подобие изотопных составов, можно считать новообразование минерала путем химического осаждения. В этом случае точка смектита не попадает на изохрону: не наблюдается сходства изотопного поведения смектита и глауконитов.

В процессе других исследований было показано, что изотопный возраст глауконитов согласуется со стратиграфическим только если $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ их первичного стронция равняется таковому морского стронция соответствующего возраста [2, 4]. Во всех этих случаях никогда не наблюдается сходства изотопного поведения глауконитов и других глин, ассоциированных с ними.

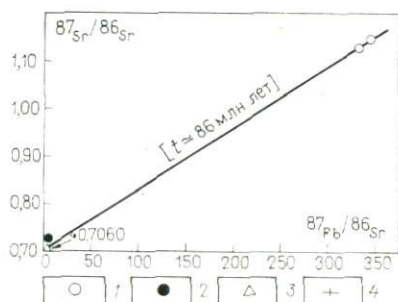


Рис. 6. Rb-Sr эволюционная диаграмма для туронского песчого мела Парижского бассейна (Франция).

1 — глауконит; 2 — глинистая фракция; 3 — образец породы в целом; 4 — аналитическая погрешность

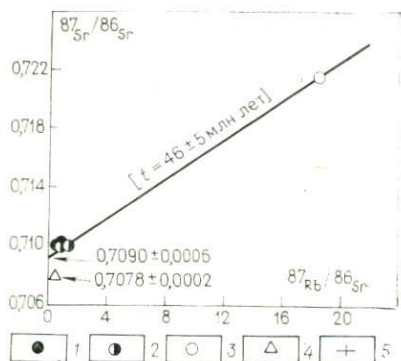


Рис. 7. Rb-Sr эволюционная диаграмма для отложений лютетского яруса Парижского бассейна (Франция).

1 — монтмориллонит; 2 — бейделлит; 3 — глауконит; 4 — карбонат; 5 — аналитическая погрешность

2.4. Измененные глины

В западной части Парижского бассейна разрез лютетского яруса начинается с континентальных образований, среди которых монтмориллонит прогрессивно преобразован в бейделлит, затем море покрывало этот континентальный материал, и бейделлит, более или менее богатый железом, захватывал калий, преобразуясь в глауконит [21]. Точки, отвечающие монтмориллониту, бейделлиту и глаукониту, лежат на прямой линии (рис. 7). Эту линию, проведенную через точки различных минералов, имеющих одинаковый генезис, можно рассматривать как изохрону с возрастом 46 ± 5 млн. лет, который отвечает лютетскому веку (между 39 и 44 млн. лет). Значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в точке пересечения этой изохроны с осью ординат соответствует $0,7090 \pm 0,0006$ и несколько отличается от $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в лютетском морском стронции ($0,7078 \pm 0,0002$). Это различие естественное, поскольку четыре проанализированных смектита терригенные и сохранились в обстановке своего формирования.

Известны и другие примеры изохрон по породам, глауконитам и ассоциированным с ними глинам [4]. Во всех этих случаях можно считать, что между глауконитами и глинами существует изотопная связь, и поэтому первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для таких изохрон всегда несколько отличаются от значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обычном стронции соответствующего возраста. Единственный механизм, позволяющий удовлетворительно объяснить эти явления, — конседиментационное преобразование материала.

На некоторых примерах было показано, что такие минералы, как иллит или смектит, могли формироваться различными путями и под воздействием разных механизмов.

2.5. Перекристаллизованные глины

Комплекс континентальных отложений Мормуарского бассейна (Воклюз, юго-восточная Франция), не охарактеризованный органическими остатками, но перекрываемый отложениями

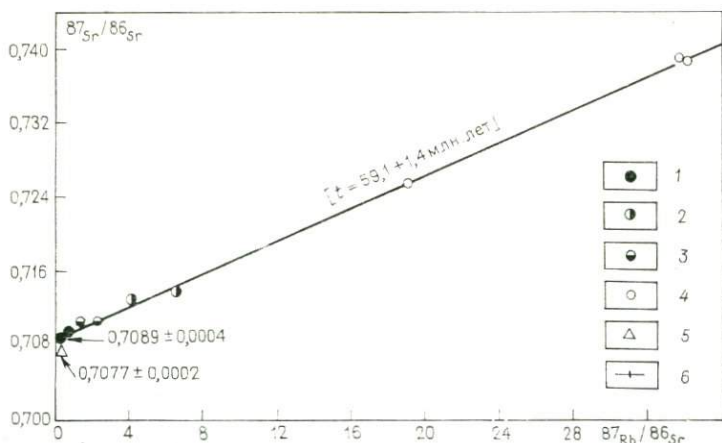


Рис. 8. Rb-Sr эволюционная диаграмма для третичного осадочного комплекса Мормуарского бассейна (Франция).

1 — обломочный смектит; 2 — преобразованный смектит; 3 — смесь аттапульгита и смектита; 4 — аттапульгит; 5 — карбонат; 6 — аналитическая погрешность

эоценового возраста, в основании сложен песчаниками, которые вверх сменяются гетерогенной толщей с каолинитом, иллитом и смектитом, затем «глинистым горизонтом» (так называемый *terre à foulon* — «сукновальная глина») со смектитом и аттапульгитом и, наконец, известняками с аттапульгитом. Н. Трот [20] показал, что смектиты из «глинистого горизонта» возникли путем преобразования обломочных смектитов, развитых в нижележащей гетерогенной толще. По его данным, аттапульгиты из того же горизонта образовались за счет перекристаллизации упомянутых обломочных смектитов из гетерогенной толщи.

Из этого осадочного комплекса были проанализированы 10 различных фракций: два обломочных смектита из гетерогенной толщи, два преобразованных смектита, две смеси смектита и аттапульгита, три аттапульгита из «глинистого горизонта» и карбонатная фракция, характерная для озерной обстановки. Точки, отвечающие этим глинам, ложатся на прямую (рис. 8) с возрастом $59,1 \pm 1,4$ млн. лет и первичным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7089 \pm 0,0004$. Этот возраст хорошо согласуется со стратиграфическим, поскольку эти немые отложения перекрываются датированными эоценовыми образованиями. Прямая, по-видимому, представляет собой изохрону с точками, отвечающими обломочному, преобразованному и перекристаллизованному материалу, и датирует завершение процессов преобразования смектита и перекристаллизации аттапульгита. Как и в случае измененных глауконитов, значение первичного $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ здесь несколько отличается от такового стронция осадочной среды: $0,7089 \pm 0,0004$ и $0,7077 \pm 0,0002$, соответственно.

2.6. Заключение

Примеры применения Rb-Sr метода для датирования глинистых минералов из осадочных комплексов отчетливо показывают, что гомогенность или гетерогенность изотопного состава стронция зависит от механизма образования глинистых минералов.

1. Если этот механизм унаследование, то изотопный состав Sr в минералах гетерогенный, и использовать их для датирования бессмысленно. Во всех других случаях они являются гомогенными по изотопам Sr и тем самым соблюдается одно из необходимых условий при измерении возраста.

2. Если этот механизм новообразование, то необходимым условием является изотопная гомогенность Sr в самих этих минералах. Кроме того, изотопный состав Sr должен быть одинаковым в минералах и окружающей среде, поскольку Sr, как и другие элементы, захватывается непосредственно из этой среды.

3. Если этот механизм преобразование, изотопная гомогенность стронция достигается в ходе изменения исходного минерала. Изотопный состав первичного Sr этого новообразованного материала тогда несколько отличается от такового окружающей среды.

4. Наконец, если этот механизм перекристаллизация, новый минерал, по-видимому, наследует Sr, содержащийся в минерале-хозяине. Такой Sr также несколько отличается от Sr окружающей среды.

Не следует упускать из виду тот факт, что глинистые минералы могут иметь смешанный генезис. Это справедливо не только по отношению к иллитам и смектитам, но также к глауконитам, а возможно, и аттапульгитам.

3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА

В разделе I «Краткий обзор данных...» описанные ранее геохимические и минералогические критерии использовались только несколько раз, поскольку специально подбирались примеры глин известного генезиса. Такие критерии становятся необходимыми при рядовом анализе для определения самого механизма формирования глин. В этом смысле показательны исследования глауконитов из докембрийской толщи Сан-Ривер в США, проведенные Обрадовичем и Петерманом [16], результаты которых даны в качестве введения к настоящему разделу. Так, из рис. 9 видно, что карбонат попадает на изохрону, построенную по глауконитам, свидетельствуя о том, что между окружающей средой, карбонатом и глауконитами существовало изотопное равновесие стронция в тот момент, когда система стала закрытой. Однако погрешность в определении первичного

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ не позволяет выявить достоверный механизм образования этих минералов. Важно иметь возможность сравнить первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, вычисленное изохронным методом, с отношением в окружающей среде, взяв последнее из литературных источников, и привлечь другие критерии из разряда тех, о которых речь шла выше.

3.1. Датирование осадочных комплексов

В Мавритании (Западная Африка) докембрийский осадочный комплекс залегает на древнем фундаменте и содержит многочисленные горизонты глинистых пород. Некоторые из них были отобраны в качестве объектов геохронологических исследований. Здесь представлены результаты по трем из них — горизонтам I_2 , I_5 и I_6 (номенклатура и описание этих образований приведены в работе [22]), расположенным соответственно на отметках 250, 500 и 600 м выше основания разреза. Большинство глинистых фракций содержат смесь иллита и смектита. Иллит, иногда без примесей, всегда представлен политипом 1M, и его степень кристалличности типична для осадочной среды. Для имевшейся в распоряжении рентгеновской аппаратуры граница между осадочной зоной и зоной очень слабого метаморфизма соответствует значению 5,75, тогда как значения для иллитов горизонтов I_2 , I_5 и I_6 варьируют в диапазоне 6,0—9,7. В двух самых нижних горизонтах ассоциированные доломиты содержат соответственно 60 и 153 мкг/г Sr, что согласуется с природой карбонатов. Кальцит из горизонта I_5 содержит 337 мкг/г Sr, что позволяет рассматривать этот минерал как первичный.

На изохроны для этих трех горизонтов, построенные по точкам глинистых минералов, попадают и ассоциированные с ними карбонаты (рис. 10). Более того, первичные отношения, определяемые этими изохронами, согласуются со значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обычном Sr для позднего докембрия: первичные лежат в интервале 0,7071—0,7088, тогда как пределы $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обычном Sr равны 0,7055 и 0,7094, соответственно возраст 1000 и 580 млн. лет назад. Возрасты, полученные по данным изохронам, последовательно уменьшаются вверх по разрезу,

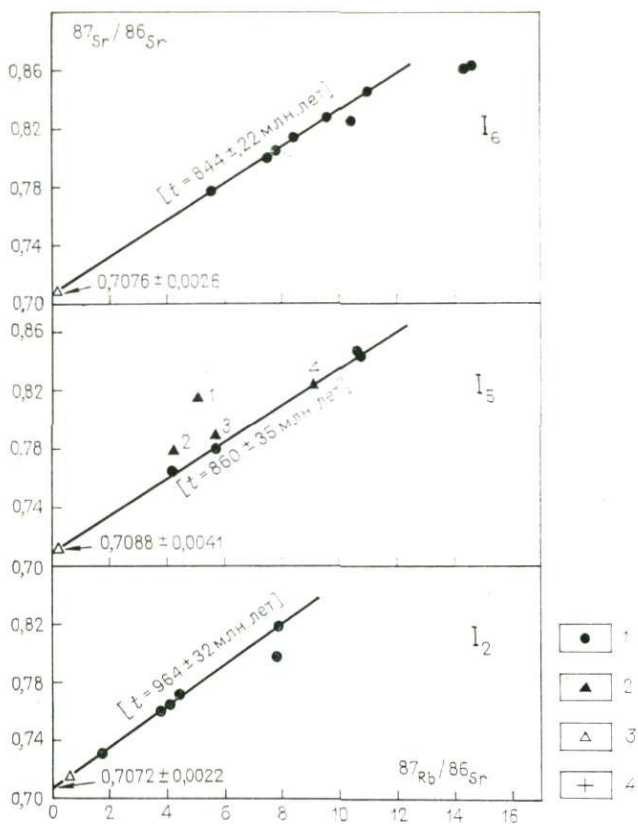


Рис. 10. Rb-Sr эволюционная диаграмма для горизонтов I₂, I₅ и I₆ верхне-докембрийского комплекса Мавритании.

1 — глинистая фракция; 2 — глинистый сланец или алеврит; 3 — известняк; 4 — аналитическая погрешность

поэтому можно рассматривать эти изохроны как отражение изотопной гомогенизации, а вычисленные возрасты связывать с эпохами седиментации.

Несколько глинистых минералов, однако, лежат ниже изохрон: один образец глин из горизонта I₂ и три из I₆ (см. рис. 10). Эти глины были выделены из пород посредством обработки разбавленной HCl, как это всегда приходится делать для карбонатных пород. В предыдущем разделе были описаны лабораторные исследования, которые показали, что разбавленная кислота извлекает Sr_{рад} из иллитов IM. Расположение точек ниже изохроны дополнительно свидетельствует о том, что эти иллиты имеют осадочное происхождение.

До сих пор мы почти не касались определений по образцам породы в целом. В этом плане достаточно показательны исследование четырех проб пород алевритового типа из горизонта I₅.

Рентгеновскими методами установлено, что проба 1 содержит около 15 % обломочного микроклина, в пробах 2 и 3 микроклин тоже присутствует, хотя и в виде следов, тогда как в пробе 4 микроклин отсутствует. Точки трех пород с микроклином (пробы 1, 2, 3) лежат выше изохроны (см. рис. 10), точка породы, не содержащей микроклина (проба 4), попадает на изохрону. Присутствие обломочного материала в образце вызывает аналитический разброс (см. раздел 2.2. «Обломочные глины») и аномально высокие отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ из-за наличия унаследованного $^{87}\text{Sr}_{\text{град}}$. Таким образом, использовать образцы породы в целом не рекомендуется, поскольку они часто содержат обломочные минералы, которые могут замаскировать изотопную гомогенность Sr в других минералах.

В итоге представляется, что осадочные формации поддаются датированию, если анализировать глины. Возрасты, получаемые по глинам и ассоциированным с ними карбонатам, если они проверены минералогическими и химическими критериями, отражают процессы ранней изотопной гомогенизации, связанные во времени с осадконакоплением.

3.2. Датирование комплексов, испытавших диагенез

Погребенные осадки могут подвергаться диагенетическим преобразованиям, имеющим термальную или химическую природу. Эти явления можно проиллюстрировать на примере верхнедокембрийского разреза Мавритании, где был изучен горизонт CO_2 , расположенный на отметке 1700 м выше основания разреза. Нижняя часть этого горизонта сложена кремнистыми глинистыми сланцами, которые вверх сменяются рыхлыми бирюзово-зелеными глинистыми сланцами [22]. Глинистая фракция образцов из этой нижней части состоит из смеси иллита и хлорита. Степень кристалличности в диапазоне 6,5—7,8 характерна для образований, не подвергавшихся метаморфической перекристаллизации; граница между осадочной и анхиметаморфической сферами лежит вблизи 5,75 при использовании данной аппаратуры. В самой верхней части рыхлых глинистых сланцев глины сложены смешаннослойными минералами со степенью кристалличности, варьирующей от 9,8 до 14,3, т. е. более высокой, чем у иллитов нижележащих кремнистых глинистых сланцев. Эти смешаннослойные минералы менее зрелые, чем в глинах, найденных в нижней части.

Точки, отвечающие этим глинам, укладываются на две линии в соответствии с их минеральным составом (рис. 11). Глины из нижнего кремнистого горизонта вместе с двумя кальциатами образуют первую прямую, которая пересекает ось ординат в точке $0,7136 \pm 0,0021$. Точки восемь из десяти образцов, включающих смешаннослойные минералы из верхней рыхлой части, вместе с баритом аппроксимируются второй прямой, пе-

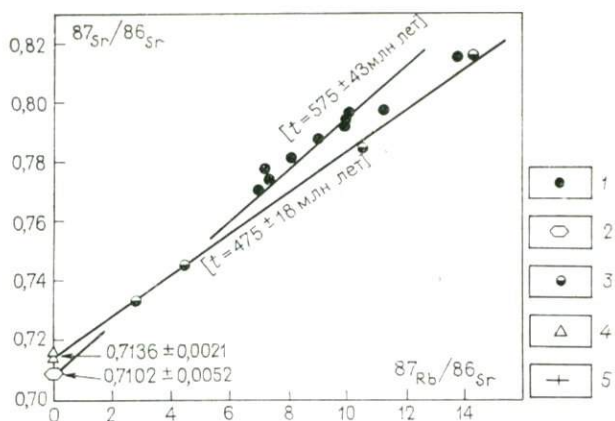


Рис. 11. Rb-Sr эволюционная диаграмма для образцов горизонта CO_3 верхнедокембрийского комплекса Мавритании.

1 — глины из слабоконсолидированных глинистых сланцев; 2 — барит; 3 — глины из глинистых сланцев; 4 — карбонат; 5 — аналитическая погрешность

ресекающей ординату при значении $0,7102 \pm 0,0052$. И, наконец, еще две точки располагаются между этими линиями. Верхнюю прямую можно рассматривать как изохрону, отвечающую ранней изотопной гомогенизации Sr в смешаннослойных минералах. Дополнительную поддержку такой интерпретации даст точка пересечения изохроны с осью ординат, которая близка к $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обычном Sr 580 млн. лет назад ($0,7094 \pm 0,0005$). Нижняя линия, вероятно, отвечает позднему диагенезу глин, выделенных из кремнистых глинистых сланцев. Этот диагенез, с которым, по-видимому, была связана девитрификация вулканического стекла, выявленная при изучении под микроскопом, в данной части разреза изменил минералогию, химизм и изотопные равновесия исходных осадочных глинистых минералов. Он также вызвал перекристаллизацию кальцита, содержащего около 208 мкг/г Sr при $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равном $0,7135 \pm 0,0020$, которое более высоко, чем приведенное выше для обычного Sr. В глинах отчетливо проявлены более поздние процессы, повлиявшие на их изотопный состав. Таким образом, вероятно, что ремобилизация была полной, и вычисленные возрасты отвечают завершению процессов позднего диагенеза.

Необходимо отметить, что в последнем примере позднего диагенетического изменения глин с помощью обычных минералогических критериев не удалось различить минералы осадочного генезиса и измененные в процессе диагенеза. Осадочные ассоциации иллита и хлорита, которые проявляют здесь диагенетический характер, были найдены и в других разрезах Мавритании. Отличить осадочные глины от диагенетических удалось только по первичным отношениям $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ на изохроне,

которые становятся отчетливо выше $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обычном Sr. Такая же ситуация наблюдалась и в ряде других случаев анализа диагенетического материала [4].

3.3. Датирование слабометаморфизованных пород

Многочисленные исследования слабометаморфизованных осадков показали, что начиная с анхизоны (метаморфизм очень низкой ступени, или цеолитовая фация) глинистые минералы обнаруживают влияние процессов этого метаморфизма, в результате чего стирается информация об их предыстории. Это может быть продемонстрировано на примере отложений докембрия II, обнажающихся в Анти-Атласе (Марокко). Тонкая фракция пород, которые представлены серицитовыми и гематитовыми сланцами, состоит из смеси иллита, хлорита и смешаннослойных минералов. Значения степени кристалличности иллита варьируют в пределах 4,0—2,7, что примерно отражает границу между анхизонной и эпизонной (или между притит-пумпеллитовой и зеленосланцевой фациями), которая при используемом оборудовании составляет 3,6. В этих образованиях иллит обычно представлен полиморфной модификацией 2M. Изученные формации не содержали известняков, но на соседнем уровне того же разреза встречается кальцит с концентрацией Sr 72 мкг/г. Такая концентрация характерна для минерала, претерпевшего метаморфическую перекристаллизацию.

Точки всех тонкозернистых фракций, за исключением одной и нескольких образцов породы, в целом дают изохрону с возрастом, отвечающим тектоно-метаморфическому событию, проявившемуся в этом комплексе (рис. 12). В этом случае изо-

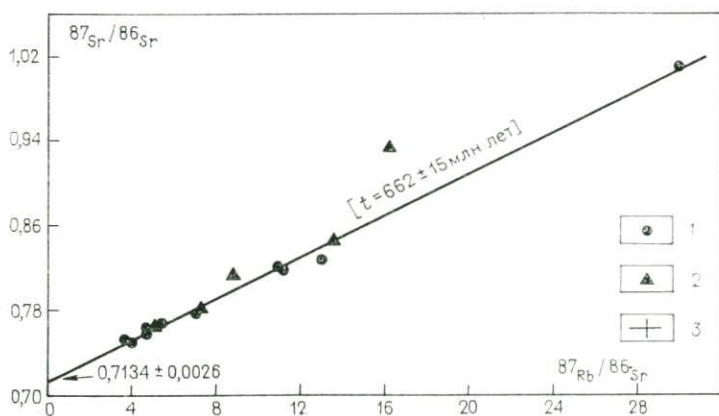


Рис. 12. Rb-Sr эволюционная диаграмма для рифейских осадочных пород из тектонического окна Бу-Аззер, Анти-Атлас (Марокко).

1 — тонкозернистая фракция < 2 мкм; 2 — образцы пород в целом; 3 — аналитическая погрешность

хрона пересекает ось ординат в точке с необычно высоким $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ равным $0,7134 \pm 0,0026$.

Определение возраста по валовым пробам нельзя проводить даже для слабометаморфизованных осадочных пород. Действительно, отклонение точек, представляющих образцы породы в целом, от изохроны (см. рис. 12) показывает, что в этих породах сохранился неполностью гомогенизированный обломочный материал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение возраста осадочных пород $\text{Rb}=\text{Sr}$ методом осуществимо, если выполнять следующие требования.

1. Избегать анализа образцов породы в целом, которые слишком часто содержат помимо глин обломочные минералы, особенно полевые шпаты.

2. Выделять глинистые минералы из пелитовых горизонтов, изучать минералогию, чтобы установить их генезис. Датирование обломочных глин невозможно, но становится возможным, если мы имеем дело с новообразованными глинистыми минералами в бассейне седиментации.

3. Интерпретировать конечный результат с использованием данных исследования минералогии глин (полиморфные модификации и степень кристалличности иллитов), химического состава карбонатов (содержание стронция) и изотопного (величина первичного $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, определяемая точкой пересечения изохроны с осью ординат) изучения.

Если минералогическое изучение показывает, что глинистые минералы имеют осадочное происхождение и точка пересечения изохроны с осью ординат близка к $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в Sr соответствующего времени, то гомогенизация была ранней, и можно говорить о возрасте эпохи седиментации. Если все минералы осадочного генезиса, но первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в них сильно отличается от обычного стронция эпохи седиментации, то гомогенизация была диагенетической и поздней по отношению ко времени отложения осадков. Наконец, если минералогическое изучение показывает, что имел место метаморфизм даже очень низкой ступени, первичное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах и слюдистых минералах должно отличаться от такового в обычном стронции. В этом случае полученный возраст характеризует время метаморфизма.

Приношу благодарность проф. Йегер и д-ру Хунцикеру за приглашение участвовать в семинаре по изотопной геологии, который был организован в Бернском университете в мае 1977 г. Также выражаю благодарность сотрудникам университета шт. Огайо, Колумбус, Огайо. К. Нардону, который отшлифовал английский перевод, К. Тайлер, сделавшей рисунки, и Э. Берд, напечатавшей текст.

Примечание. В настоящей статье не приведены аналитические данные и приложен лишь небольшой список литературы. Аналитические данные и более широкое обсуждение большинства результатов, представленных здесь, а также более полную библиографию читатель может найти в книге Клауэра [4]. Для некоторых из цитированных работ существуют переводы на английский язык, ссылки на которые даются ниже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bonhomme M., Lucas J., Millot G.* Signification des déterminations isotopiques dans la géochronologie des sédiments. Actes du 151^e Coll. Int. C. N. R. S., Nancy 1965, p. 541—565 (1966).
2. *Bonhomme M., Clauer N., Odin S.* Résultats préliminaires de datation rubidium-strontium sur des sédiments glauconieux dans le Paléogène d'Angleterre. Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine, Strasbourg, 23, 209—214 (1970).
3. *Clauer N.* Utilisation de la méthode rubidium-strontium pour la datation d'une schistosité de sédiments peu métamorphisés: application au Précambrien II de la boutonnière de Bou Azzer — El Graara (Anti-Atlas, Maroc). Earth Plan. Sci. Lett. 22, 404—412 (1974).
4. *Clauer N.* Géochimie isotopique du strontium des milieux sédimentaires. Application à la géochronologie de la couverture du craton ouest — africain. Mém. Sci. Géol., Strasbourg, 45, 256 p. (1976).
5. *Clauer N., Hoffert M., Grimaud D., Millot G.* Composition isotopique du strontium d'eaux interstitielles extraites de sédiments récents: un argument en faveur de l'homogénéisation isotopique des minéraux argileux. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1579—1582 (1975).
6. *Cormier R. F.* Rubidium-strontium ages of glauconite and their application to the construction of a post-Precambrian Time-Scale. Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. (1956).
7. *Dasch E. J.* Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments and sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 33, 1521—1552 (1969).
8. *Dunoyer de Segonzac G.* Les minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphisme. Mém. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine 29, 320 p. (1969).
9. *Faure G., Powell J. L.* Strontium Isotope Geology. Berlin — Heidelberg — New York: Springer, 188 p. (1972).
10. *Harder H.* Illite mineral synthesis at surface temperatures. Chem. Geol. 14, 241—254 (1974).
11. *Kubler B.* La cristallinité de d'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. Colloque sur les étages tectoniques. Univ. Neuchâtel. A la Baconnière, Neuchâtel, Suisse, p. 105—122 (1966).
12. *Lucas J.* La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etude sur les argiles du Trias. Mém. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine, Strasbourg, 23, 202 p. (1962).
13. *Lucas J.* The transformation of clay minerals during sedimentation. A study on triassic clays. Translation of the previous reference. Published for the U. S. Department of Agriculture and the Natural Science Foundation, Washington D. C., by the Israel Program for scientific translations, 203 p. (1968).
14. *Millot G.* Géologie des argiles. Paris: Masson, 499 p. (1964).
15. *Millot G.* Geology of clays. Weathering, Sedimentology, Geochemistry. Translation of the previous reference by W. R. Farrand and H. Paquet. Berlin — Heidelberg — New York: Springer. Paris: Masson; London: Chapman and Hall, 429 p. (1970).
16. *Obradovich J. D., Peterman Z. E.* Geochronology of the Belt series, Montana. Can. J. Earth Sci. 5, 737—747 (1968).
17. *Paquet H.* Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons con-

trastées. Mém. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine, Strasbourg, 30, 212 p. (1970).

18. *Thiry M.* Technique de préparation des minéraux en vue de l'analyse aux rayons X. Rapport interne du Centre de Sédimentologie et Géochimie de la Surface, Strasbourg, 25 p. (1974).

19. *Thorez J.* Phyllosilicates and Clay Minerals. A laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis. Lelotte, G. (ed.), B. 4820. Dison, Belgique, 579 p. (1975).

20. *Trauth N.* Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale tertiaire. Bassins de Paris, de Mormoiron et de Salinelles (France), Jbel Ghassoul (Maroc). Thèse Sci., Strasbourg, 309 p. (1974).

21. *Trauth N., Sommer F., Lucas J.* Evolution géochimique d'une série sédimentaire paléogène dans le Bassin de Paris. Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine, Strasbourg, 22, 279—310, (1969).

22. *Trompette R.* Le Précambrien supérieur et le Paléozoïque inférieur de l'Adrar de Mauritanie (bordure, occidentale du Bassin de Taoudeni, Afrique-de-l'Ouest). Un exemple de sédimentation de craton. Etude stratigraphique et sédimentologique. Trav. Lab. Sci. Terre, St. Jérôme, Marseille, 13, 702 p. (1973)

И. ХУНЦИКЕР

К-Аг метод определения возраста

1. ОСНОВЫ МЕТОДА И АНАЛИТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

Принцип, положенный в основу традиционного К-Аг метода, весьма прост. Путем радиоактивного распада ^{40}K превращается в ^{40}Ar и, зная константы распада, можно достаточно точно измерить концентрацию материнского и дочернего изотопов и вычислить возраст.

В истории создания К-Аг метода существуют некоторые осложнения, заслуживающие упоминания. Хотя β -радиоактивность К была открыта Томпсоном еще в 1905 г., его γ -радиоактивность была обнаружена Кольхерстером только в 1928 г. Фактически изотоп ^{40}K открыл Нир [27], который определил и его распространенность в природном К, равную $1,19 \times 10^{-4}$ молей.

Фон Вейцекер [35], исходя из установленной распространенности Аг, пришел к выводу, что общая радиоактивность К связана с ^{40}K и предположил существование процесса электронного захвата, т. е. что: 1) измерение ^{40}Ar в породах и минералах можно использовать как метод определения их возраста; 2) весь избыточный ^{40}Ar в атмосфере связан с распадом ^{40}K путем электронного захвата.

Однако первые хорошие результаты удалось получить лишь спустя длитель-

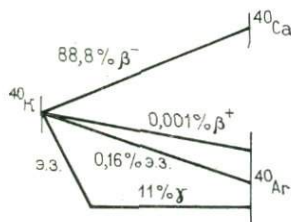


Рис. 1. Схема двойного превращения ^{40}K в ^{40}Ar и в ^{40}Ca путем электронного захвата (э. з.), β^- , и β^+ - и γ -распада

ное время, в начале 50-х годов. Это объясняется частично сложной схемой распада (рис. 1), частично сложностью создания вакуумной установки для выделения Ag, и последнее, но не менее важное, — трудностями, связанными с точным определением констант распада.

В Сиднее в 1976 г. Подкомиссия по геохронологии Международного геологического союза рекомендовала к использованию следующие новые константы распада и изотопные отношения, сводка которых опубликована Штейгером и Йегер [33]. Кроме того, ниже приводятся и наиболее часто употреблявшиеся ранее константы, предложенные Везериллом [37] (старые константы).

	Новые константы	Старые константы
$\lambda^{40}\text{K}$	$5,543 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$	$5,305 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$
$\lambda^{40}\text{K}^e + \lambda^{40}\text{K}^{\beta-}$	$0,581 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$	$0,585 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$
$\lambda^{40}\text{K}^{\beta-}$	$4,962 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$	$4,72 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$

Распространенности изотопов в атомных долях процента:

^{39}K	93,2581	93,08	
^{40}K	0,01167	0,0119	
^{41}K	6,7302	6,91	
^{40}Ar		99,600	} атмосферный аргон
^{38}Ar		0,063	
^{36}Ar		0,337	

Отношение атмосферного $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$.

Теперь мы имеем все параметры для вычисления возраста. Формула, по которой вычисляется K-Ar возраст, несколько сложнее, чем уравнение Rb-Sr возраста, что обусловлено двойным распадом ^{40}K . Основное уравнение для вычисления возраста следующее:

$$dN/dt = \lambda N. \quad (1)$$

Оно может быть преобразовано путем интегрирования в уравнение:

$$\ln N_t/N_0 = -\lambda t. \quad (2)$$

или

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (3)$$

где λ — константа распада; t — время; T — число атомов дочернего изотопа; N_0 — число атомов материнского изотопа в нулевой момент времени; N_t — число атомов материнского изотопа во время t , поскольку $T + N_t = N_0$.

Уравнение (3) можно написать следующим образом:

$$T = N_0(1 - e^{-\lambda t}). \quad (4)$$

Двойной распад ^{40}K дает нам два уравнения:

$$T_1 = \lambda\beta^- / \lambda N_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (5)$$

для разветвления с конечным продуктом ^{40}Ca и

$$T_2 = (\lambda_e / \lambda) N_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (6)$$

для разветвления с конечным продуктом ^{40}Ar .

Разделив уравнение (5) на (6), получим:

$$T_1 / T_2 = \lambda\beta^- / \lambda_e \quad \text{или} \quad T_1 = T_2 \lambda\beta^- / \lambda_e. \quad (7)$$

Окончательно уравнение примет вид:

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N_0 \lambda_e}{N_0 \lambda_e - T_2 \lambda} \right) \quad \text{или} \quad t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\lambda T_2}{\lambda_e N_t} \right) = \\ &= \frac{1}{5,543} \ln \left(\frac{1 + 5,543}{0,581} \cdot \frac{^{40}\text{Ar}_{\text{град}}}{^{40}\text{K}} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Получив такое уравнение, мы свели проблему к измерению ^{40}K и $^{40}\text{Ar}_{\text{град}}$.

Обратимся вначале к ^{40}K . Относительная распространенность его в природном калии составляет $1,167 \times 10^{-4}$ моль ^{40}K на моль K, или $^{40}\text{K} \text{ г/г} = \text{K} \times 1,167 \times 10^{-4} \text{ г/г}$; отсюда можно вычислить содержание ^{40}K из содержания K. Последнее определяется очень точно методами пламенной фотометрии, атомной абсорбции, рентгеновским, обычной химии или изотопного разбавления.

Поскольку межэлементные эффекты сильно мешают во всех классических методах, целесообразно добавлять калий до уровня в несколько мкг/г и использовать много эталонов для калибровки.

Погрешности, обычно принимаемые для 3% — 12% K, составляют $\pm 1\%$, но легко увеличиваются до $\pm 10\%$ на уровне 0,1% K и ниже; для таких низких содержаний калия лучше использовать масс-спектрометрический метод изотопного разбавления. Трудности, с которыми сталкиваются при использовании метода изотопного разбавления, связаны главным образом с высокой чувствительностью метода по K, которая приводит к трудной задаче очистки ленточки масс-спектрометра из-за проблемы «бланка». С помощью техники изотопного разбавления можно достичь точности $\pm 2\%$ на уровне нескольких микрограммов на грамм калия.

Теперь об определении $\text{Ar}_{\text{град}}$. В большинстве лабораторий аргон измеряют методом изотопного разбавления, хотя в литературе еще встречается много данных, полученных объемным методом.

Образцы помещают в высоковакуумную систему выделения из стекла или стали (рис. 2). Реактор (рис. 3) представляет собой довольно оригинальное устройство, состоящее из кварцевого цилиндра, обычно охлаждаемого водой, с молибдено-

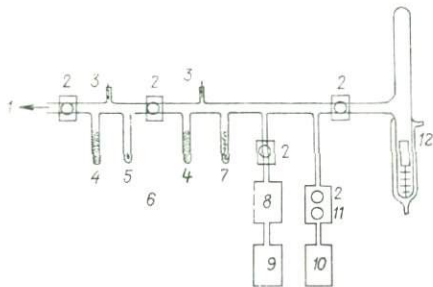


Рис. 2. Система очистки аргона.
 1 — масс-спектрометр; 2 — вентили; 3 — датчик; 4 — ТП; 5 — уголь; 6 — геттеры; 7 — Si; 8 — диффузионный насос; 9 — форвакуумный насос; 10 — индикатор; 11 — дозирующее устройство; 12 — реактор

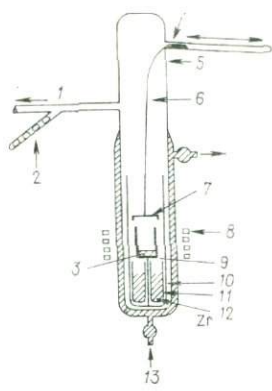


Рис. 3. Реактор для выделения аргона.
 1 — к системе очистки; 2 — образцы; 3 — навеска; 4 — металлический груз; 5 — пирекс; 6 — вольфрамовая проволока; 7 — молибденовая крышка; 8 — ВЧ-индикатор; 9 — молибденный тигель; 10 — кварцевый вкладыш; 11 — кварцевое углубление; 12 — циркониевые опилки; 13 — охлаждение

вым тиглем внутри, иногда с крышкой. Для чего она служит, неизвестно, скорее всего, для увеличения «бланка»! Если образец «взрывается», а некоторые образцы часто обладают такой особенностью, то никакая крышка не поможет уберечь образец от разбрасывания по всему реактору.

Некоторые экспериментаторы работают с так называемой «рождественской елочкой» — устройством для хранения образцов, которое позволяет плавить один образец за другим без разгерметизации реактора. Обычно реактор загружается накануне выходных дней, а измерения проводятся на следующей неделе. При этом очень велика опасность контаминации. Кроме того, в соответствии с правилом Мэрфи, реактор никогда не загружается накануне выходных, так что мы не видим никаких неудобств в использовании чистого реактора для каждого образца. Контаминация появляется тогда, когда в результате каждого акта выделения (особенно у кислых образцов) на холодных стенках реактора будет образовываться зеркало, захватывающее часть выделенного аргона из первого образца. Вода из второго образца частично разрушит это зеркало, высвобождая таким образом захваченный аргон первого образца, который будет смешиваться с аргоном из второго образца. Особенно для молодых образцов, когда объем реактора и системы выделения малы, такое зеркало из загрязненного реактора вызовет осложнения, которых можно избежать заменой реактора с каждым образцом. Хорошая система откачки поможет обойти связанные с этим неудобства.

Для определения содержания аргона в образце к нему добавляется известное количество индикаторного ^{38}Ar . «Чистота» имеющихся в настоящий момент индикаторов ^{38}Ar составляет 99,9997 %, так что $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ в образце дает нам количество содержащегося в нем ^{40}Ar . До сих пор все было очень просто, но с этого момента начинаются сложности.

Содержащийся в образце ^{40}Ar , по всей видимости, должен большей частью состоять из $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$. Если используется индикатор не слишком хорошего качества, он также содержит некоторое количество ^{40}Ar . Помимо этого, остаточный газ в вакуумной линии (аппаратурный фон) добавляет еще какое-то количество ^{40}Ar , и последнее, но чрезвычайно важное обстоятельство: сам образец содержит как захваченный, так и адсорбированный нерадиоогенный ^{40}Ar .

Допустимый аппаратурный фон ^{40}Ar должен быть примерно на три порядка меньше, чем измеряемые количества ^{40}Ar , т. е. пренебрежимо малым. Долю ^{40}Ar , привнесенного с индикатором, можно измерить и при необходимости вычесть из общего количества. С одной стороны, измерение таких малых концентраций в хорошем индикаторе представляет собой трудную проблему с точки зрения «холостых опытов» и «памяти», но, с другой стороны, — они практически не влияют на цифры возраста, хотя при построении изохрон необходимо знать точное количество ^{40}Ar и ^{36}Ar в индикаторе.

Количество ^{40}Ar , захваченного кристаллической решеткой во время кристаллизации, составляет 10^{-3} — 10^{-7} нсм³/г и находится в строгой зависимости от структуры кристаллической решетки и давления аргона во время кристаллизации. Здесь возникает много проблем, особенно при измерении молодых возрастов. Модельные возрасты обычно рассчитываются исходя из предположения об атмосферном происхождении этого аргона с $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, равным 295,5 и часто это, к нашему удовлетворению, имеет место, но не всегда, что и необходимо принимать во внимание.

Если считать, что большая часть атмосферного ^{40}Ar образовалась за счет распада ^{40}K , то

$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ достигло своей современной величины 295,5 на каком-то этапе истории Земли. Возникает вопрос, нужно ли делать различные поправки на содержание воздушного аргона для разных возрастов. Можно предложить несколько моделей эволюции отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, которые иллюстрируются графически (рис. 4): прямолинейный рост I, варианты криволинейного роста II, III, либо IV. Последняя

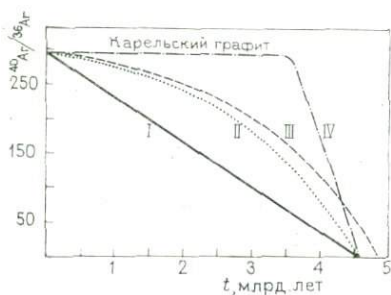


Рис. 4. Модели эволюции атмосферного аргона [24].

модель предполагает, что уже на раннем этапе развития Земли было достигнуто равновесие.

Данные по этой проблеме очень скудные. Известна пока только одна опорная точка: графиты Карелии с возрастом 1,8 млрд. лет, которые показали современное $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в пределах аналитической погрешности. Отсюда можно заключить, что, по крайней мере, в течение последних 2 млрд. лет это отношение оставалось постоянным. К счастью, в большинстве образований древнее 300 млн. лет присутствует уже более 90 % $\text{Ar}_{\text{рад}}$, так что неопределенность поправки на оставшиеся 10 % нерадиогенного аргона не приводит к заметным погрешностям.

Гораздо более критичен тот факт, что в молодых и древних образованиях часто обнаруживается унаследованный аргон, изотопные отношения которого резко отличаются от указанной величины (295,5). Эта проблема очень остро стоит при датировании неоднократно метаморфизованных и многофазных комплексов. В полиметаморфических комплексах более поздние метаморфические процессы могли частично или полностью высвободить $\text{Ar}_{\text{рад}}$, характеризующий более раннюю фазу эволюции комплекса. Этот $\text{Ar}_{\text{рад}}$ либо поступает каким-то образом в атмосферу, либо захватывается минералами или породами. Для того чтобы убедиться, имеется ли в парагнейсах унаследованный $\text{Ar}_{\text{рад}}$, можно проанализировать сингенетичные минералы, лишенные калия или с малым его содержанием, — кварц, эпидот, хлоритоид, гранат, ставролит, кианит и хлорит. Если

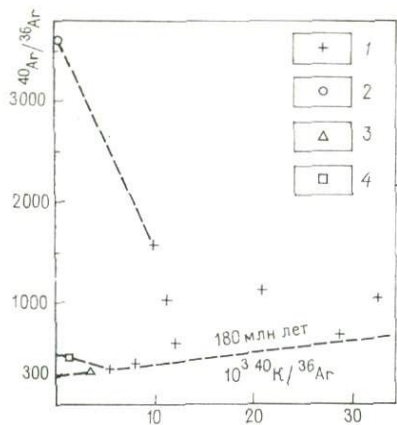


Рис. 5. Голубые амфиболы, кварц, хлорит, пироксен из пород доальпийского фундамента в районе массива Вануаз с большим содержанием унаследованного аргона.

Метаморфизм глаукофановой фации в мезозойских офиолитах чехла проявился в интервале 120—60 млн. лет назад и моложе возраста формирования офиолитов (исохрона сравнения 180 млн. лет) [6]. 1 — амфибол; 2 — кварц; 3 — хлорит; 4 — пироксен

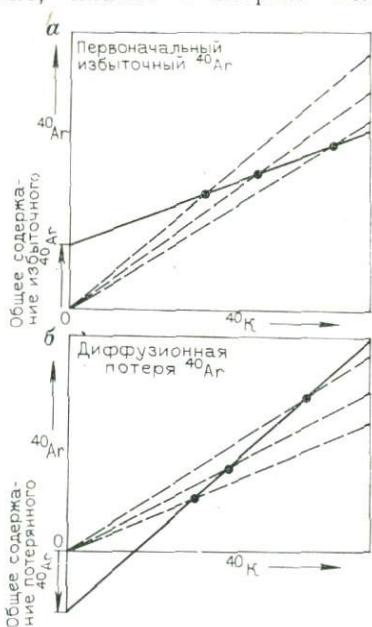


Рис. 6. Графическое решение проблемы потери $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$.

аргон, выделенный из этих минералов, имеет $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ около 300, можно совершенно уверенно считать, что другие минералы этой породы дадут геологически значимые возрасты. Если $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ выше 300, то по минералам строится изохронная диаграмма в системе координат $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ — $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ с надеждой получить линейную зависимость. Однако такая ситуация наблюдается крайне редко. Так, например, в метаморфических ассоциациях высокого давления — низкой температуры обычно наблюдается огромный разброс точек (рис. 5).

Другой вариант графической обработки К-Аг данных был предложен Харпером [12]. Строится график зависимости содержания $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ от ^{40}K . Захват или потеря аргона менее вероятны, чем захват или потеря калия. Они могут выявляться по изохронам, не проходящим через начало координат (рис. 6).

К сожалению, данные Харпера оказались не слишком убедительными, и на этот метод не было обращено должного внимания. Тем не менее, можно рекомендовать всегда наносить К-Аг данные на такие графики, чтобы убедиться в корректности дальнейшей интерпретации результатов.

2. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ К-Аг МЕТОДА ПО ОТДЕЛЬНЫМ РЕГИОНАМ (ПРЕИМУЩЕСТВЕННО АЛЬПИЙСКИМ)

2.1. Датирование К-Аг методом процессов осадконакопления и диагенеза

В процессе датирования осадочных образований изотопными методами встречаются два крайних случая. В первом случае конгломерат может предоставить информацию относительно источника сноса, но она не будет достаточно представительной, поскольку в нем преобладают устойчивые к выветриванию породы и большей частью отсутствуют легко разрушаемые. То же самое справедливо и по отношению к пескам, обломочные минералы которых могут показать возраст породообразующих событий в источнике сноса. С помощью К-Аг метода удалось воссоздать палеогеографическую обстановку торридонских песчаников, а также установить по обломочным мусковитам каледонского возраста северную область сноса кейперской толщи Ганзингер.

Во втором случае богатые глинистым материалом и мергелистые отложения более пригодны для определения возраста осадконакопления. Принципиальная возможность датирования процесса седиментации или раннего диагенеза базируется на предположении о том, что глинистые минералы находятся в равновесии с морской водой. К сожалению, такой полный обмен для калия может вызвать «перезавод» К-Аг часов. Кульп и Энгельс [23] установили, что слюды могут потерять до 90 % К прежде чем обнаружат заметное уменьшение возраста (рис. 7).

В работе [17] установлено, что современные иллитовые и иллит-монтмориллонитовые глинистые фракции из дельты р. Миссисипи не обменивались с водой и показывают возрасты между 100 и 200 млн. лет. Хёрли [16], а также Фрей и др. [8] обнаружили, что высокотемпературные слюды типа 2M1 дают более высокие возрасты, чем низкотемпературные или перекристаллизованные слюды типа 1Md. К сожалению, в глинах и глинистых сланцах часто присутствует смесь этих полиморфных модификаций.

Слюды типа 2M1 часто сохраняют следы истории, предшествующей седиментации, тогда как полиморфные модификации 1Md кристаллизуются или перекристаллизовываются в условиях диагенеза. Совпадение K-Ar возрастов, полученных по валовым пробам аспидных сланцев, с возрастом седиментации можно объяснить как результат смешивания возрастов: более древних 2M1 и более молодых 1Md в нужной пропорции, т. е. как случайный результат. Наиболее надежные данные можно предоставить по чистым слюдам 1Md, по которым, по всей вероятности, можно датировать время диагенеза.

Еще одну возможность датирования процесса осадконакопления открывают нам минералы семейства глауконит-

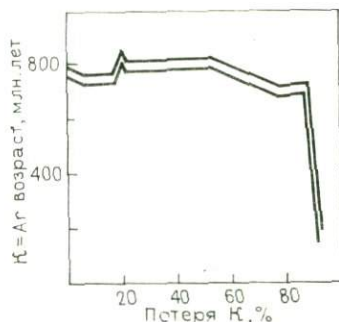


Рис. 7. График выделения калия из биотита путем ионного обмена [23].

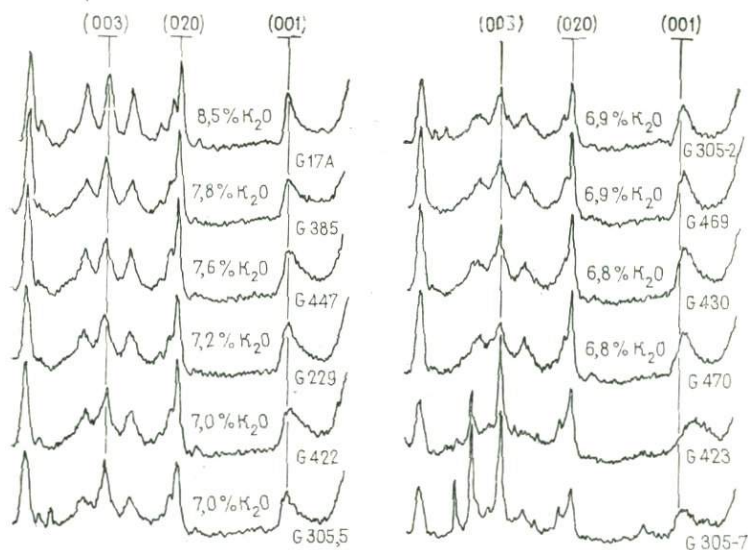
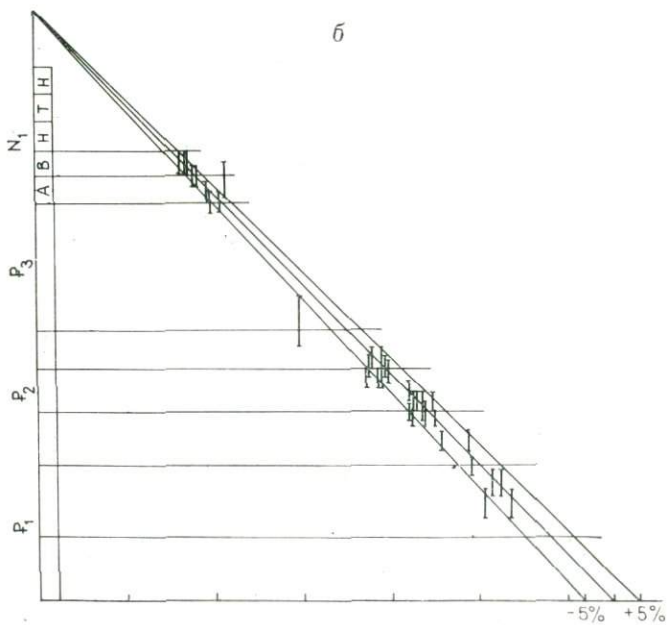
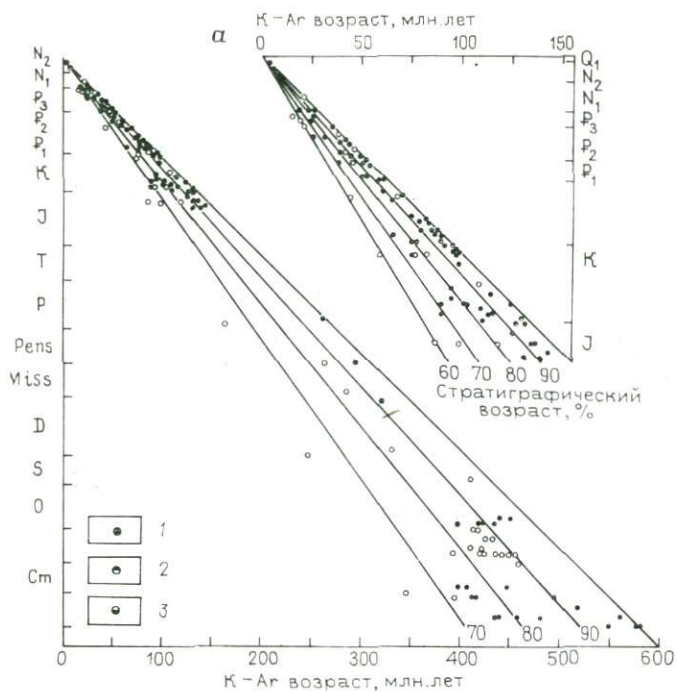


Рис. 8. Определение степени кристалличности и содержания калия в глауконите рентгеновским дифрактометрическим методом.



монтмориллонитов. После работ Обрадовича [28] и Хёрли [16] к датированию этих зеленых пеллет стали относиться с некоторым предубеждением. Только исследования, проведенные учеными брюссельской и страсбургской школами и Оденом, продемонстрировали ценность глауконитов как объектов, пригодных для определения возраста осадконакопления. Хёрли и Обрадович анализировали глаукониты, которые не были отобраны по тем строгим критериям, которые используют в настоящее время. Тогда, в шестидесятые годы, считалось, что зеленые пеллеты в осадке можно рассматривать как глаукониты, но, как было показано, глауконит представляет собой только 10 Å (1 нм) — конечный член глауконит-монтмориллонитового семейства.

Монтмориллонит содержит набухающие слои и потому не является идеальным минералом для K-Ar датирования, поскольку как щелочи, так и аргон слишком легко мигрируют из этих слоев в ходе обменных процессов.

Оден [29] при помощи рентгеновского дифрактометрического метода установил критерии отбора подходящих для датирования глауконитов. Выбор соответствующих объектов проходит три стадии: отбор образцов в поле; литологический анализ; сепарация и приготовление чистых концентратов.

1. *Полевые критерии.* Как и во всех методах датирования, необходимым условием является абсолютная свежесть образцов. Следует тщательно избегать водных горизонтов, а также любых признаков тектонических нарушений. По возможности глаукониты отбираются с глубин, где слой вышележащих пород не превышает 300 м, хотя известны случаи, когда глаукониты из скважин с глубины 1500 м давали хорошие результаты.

2. *Литологические критерии.* Эти критерии тоже важны при выборе подходящего материала для датирования. Предпочтительнее брать глауконит из глин, а не из карбонатов. Глауконит из глинистых песков лучше, чем из чистых песков и глин. Присутствие большого количества каолинита в глинистых фракциях, как правило, свидетельствует о недостаточной зрелости глауконитов, и его следует избегать. Осадки с большим содержанием глауконита предпочтительнее осадков с малым его содержанием. Обычно лучше всего отбирать самый грубозернистый глауконит.

В итоге идеальный образец должен содержать более 10 % зеленых пеллет, преимущественно фракции >200 мкм. Отложения, содержащие менее 10 % карбонатов и глинистой фракции, должны иметь менее 10 % каолинита.

Рис. 9. Разброс возрастов глауконитов.

Строгое применение критерия Одена позволяет свести разброс возрастов глауконитов до ± 5 (б) вместо ± 20 % (а) по методу Обрадовича [28]. 1 — [28]; 2 — Полевая, Мурина, Казаков (1961 г.); 3 — Эвереден, Куртис, Обрадович (1961 г.); pens — пенсильванский, miss — миссисипский.

3. *Подготовка к анализу и приготовление чистых концентратов.* После просеивания и промывки зёрна сортируются по магнитной восприимчивости и плотности. Каждый концентрат подвергается анализу рентгеновским дифрактометрическим методом с тем, чтобы выбрать образец, наиболее близкий к слюде типа 1Md [присутствуют (112) и (112)] с менее чем 10 % набухающих слоев. Очень хороший глауконит содержит 8—8,5 % K_2O , хороший 7,5—8 % K_2O . Если в глауконите содержится менее 7 % K_2O , то к нему следует относиться с большой осторожностью.

Содержание калия в глауконите можно предварительно оценить по рентгено-дифрактометрическим диаграммам — по форме (001) 10 Å (1 нм) — пика и форме (003) 3,3 Å (0,33 нм) — рефлекса (рис. 8).

Приготовление препарата завершается обработкой ультразвуком в дистиллированной воде с тем, чтобы очистить все мелкие трещины в пеллетах от глинистых частиц и удалить плохо раскристаллизованные поверхности кристаллов. Затем глауконит высушивается при температуре 80 °С. Более детальную информацию по этому вопросу можно найти в работе [29]. При следовании критериям Одена обычно из 10 отбрасывают 8 и даже 9 образцов, поэтому решение проблемы датирования глауконитов нужно начинать с отбора значительного числа больших проб. Строгое соблюдение критериев Одена позволило сократить дисперсию глауконитовых возрастов от $\pm 20\%$ (рис. 9, а), найденную в начале 60-х годов, до $\pm 5\%$ (см. рис. 9, б) в настоящее время, иными словами, свести ее к аналитической погрешности.

Пока еще не существует удовлетворительной корреляции между K-Ar и Rb-Sr глауконитовыми возрастными, что отчасти связано с редкостью Rb-Sr датировок по глауконитам. Вместе с тем, данные по границе альб — сеноман, полученные Оденом и Хунцикером [30], весьма многообещающие (рис. 10).

Контроль глауконитовых возрастов с помощью других изотопных датировок по высокотемпературным минералам и породам все еще остается неудовлетворительным. Частично это можно объяснить редкой встречаемостью стратиграфически привязанных высокотемпературных пород в европейских стратотипах мезозойских и третичных отложений, из которых в основном Оденом и были отобраны глаукониты на анализ. Таким образом, остается открытым вопрос, дают ли глаукониты истинный возраст или вся внутренне непротиворечивая глауконитовая шкала обнаруживает некоторое смещение в сторону более молодых возрастов.

Конседиментационные вулканические породы. Датирование конседиментационных вулканических пород — наиболее широко распространенный метод определения возраста осадконакопления. В литературе обсуждаются две возможности: датирование вулкаников по породе в целом и датирование отдельных мине-

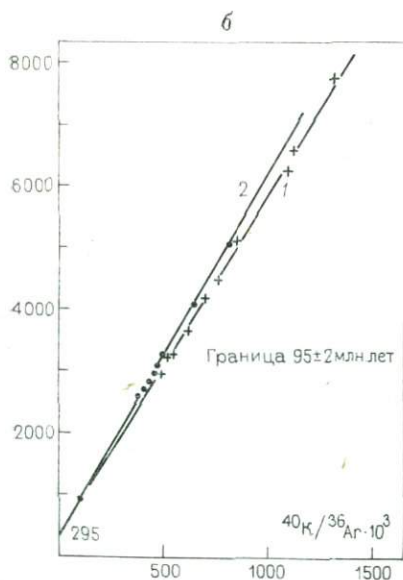
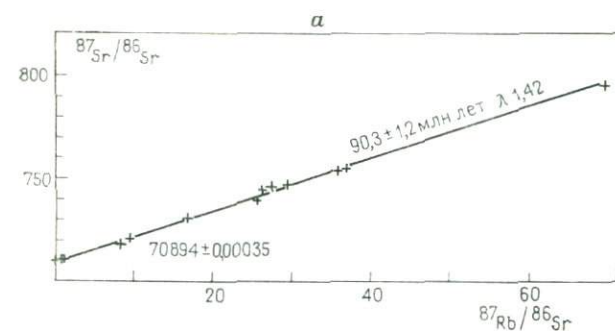


Рис. 10. Rb-Sr изохрона по глауконитам из основания сеноманского разреза (а) и К-Аг изохроны по глауконитам из основания сеноманского и верхов альбского разрезов (б).

1 — основание сеномана ($91,8 \pm 1,5$ млн. лет); 2 — верхи альба ($98 \pm 1,5$ млн. лет).

ральных фаз этих пород. Грубозернистые вулканиты, так же как и неоднородные породы, нельзя датировать по валовым пробам, поскольку в традиционной К-Аг методе мы имеем дело с двумя различными аликвотами для К и Аг. Анализ тонкозернистого материала по породе в целом никогда не должен базироваться на единичных образцах: большое число образцов из одного и того же комплекса пород обеспечивает перекрестный контроль и надежнее, чем повторные анализы одного и того же образца. Процессы изменения породы, и особенно девитрификация, ставят перед К-Аг методом определения возраста вулканических пород серьезные проблемы, поскольку в ходе этих процессов калий мобилен, что может отразиться на измеряемом возрасте. Это было показано работами Бернулли и Петерса [4]. Туф из «аммонитико росс», т. е. из отложений на границе оксфордского и титонского ярусов (возраст около 140 млн. лет), содержит санидин. Детальное его изучение показало, что этот

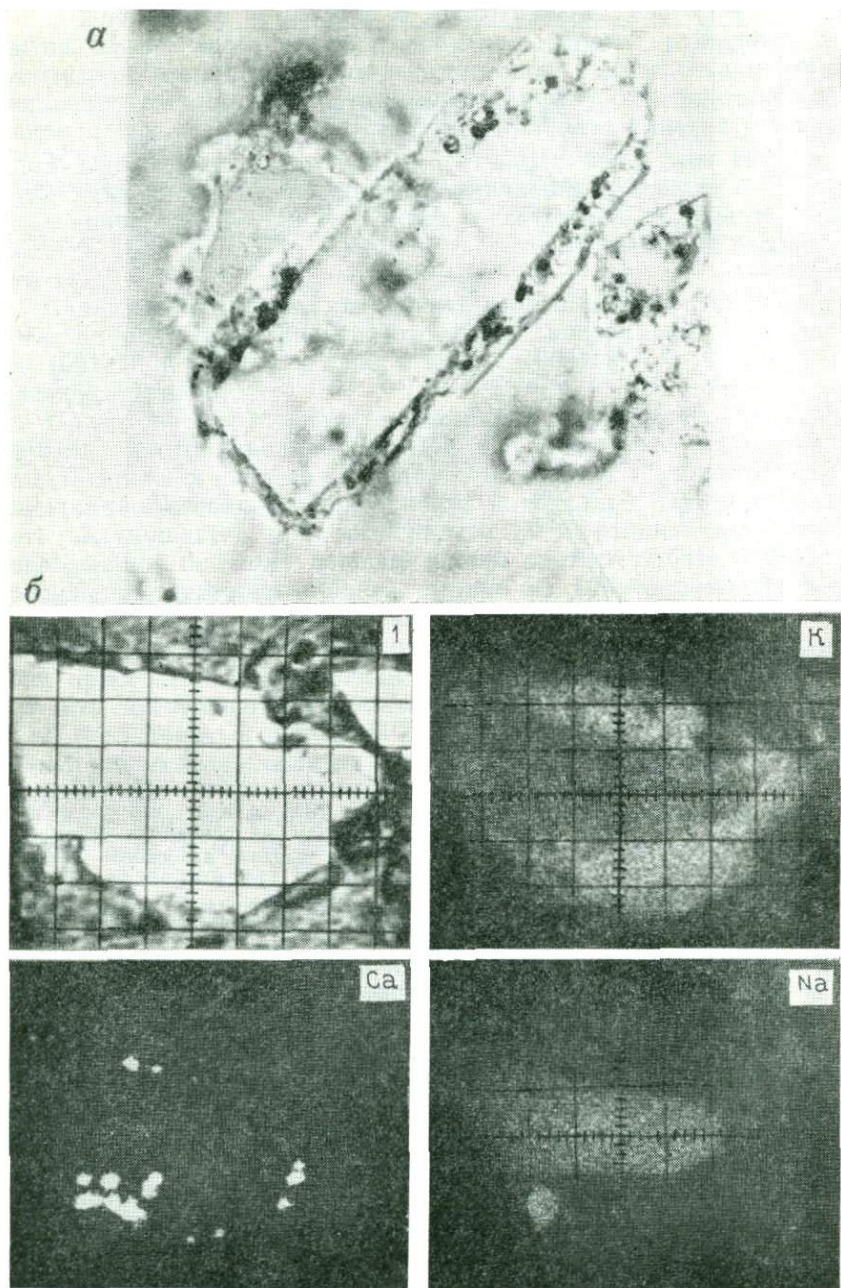


Рис. 11. Микрофотография (а) и электронная микрофотография (б) зерна полевого шпата с санидином в центре, аутигенной каемкой калиевого полевого шпата и включениями кальцита [4].

минерал окружен оболочкой из аутигенного калиевого полевого шпата. Скорее всего, такая каемка возникла при более поздней девитрификации кислых туфов (рис. 11). Возрасты, полученные при анализе такого составного образца, содержащего калиевый полевой шпат и санидин, показали разброс точек между 136 и 100 млн. лет, который определяется относительной долей вещества оболочки и ядра в образце. Можно заключить, что девитрификация здесь, по-видимому, имела место менее 100 млн. лет назад. Эти данные не представляют собой ценности как какие-то реперные точки высокотемпературных пород в стратиграфической шкале, но предохраняют от преждевременных выводов.

2.2. К-Аг датирование слабометаморфизованных пород

Аспидные сланцы и филлиты широко используются при определении возраста метаморфических образований по породе в целом. Харпер [12] предложил метод построения изохрон по валовым пробам в системе координат: $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}-^{40}\text{K}$. Данные Харпера по шотландским каледонидам с возрастом 470—500 млн. лет хорошо согласуются для образца породы в целом и слюдяной фракции. Это, однако, наблюдается не всегда. Наилучшим примером альтернативной ситуации могут служить исследования образцов альпийского возраста. В полиметаморфических и многофазных комплексах $\text{Ar}_{\text{рад}}$, образовавшийся на раннем этапе, может быть вынесен из калийсодержащих фаз во время более позднего события и впоследствии захвачен флюидными включениями в кварце или внедрен в другие калийсодержащие минералы. В работе [20] рассмотрена такая ситуация на примере Альпи-Апуанской зоны северных Апеннин. В итоге можно сказать, что данные по валовым пробам аспидных сланцев и филлитов ненадежны. Слюдяная фракция таких тонкозернистых пород может быть легко обогащена седиментационным методом, а также посредством парамагнитной сепарации и флотации. Это обогащение наряду с выбором зерен подходящего размера исключает флюидные включения в кварце, а также облегчает интерпретацию данных, так как анализируются отдельные минеральные концентраты. При более высоком содержании калия в образцах погрешность в определении концентрации калия уменьшается. При размерах зерен < 2 мкм, а также 2—6 мкм возрастных различий обычно не наблюдается, если эти фракции составлены одними и теми же минералами, представляющими собой одну и ту же метаморфическую или тектоническую фазу. При сравнении возраста этих мелких зерен слюды с зернами размерами порядка нескольких миллиметров или нескольких дециметров не наблюдалось диффузии аргона из зерен диаметром 2 мкм [8].

Иллит имеет тенденцию перекристаллизовываться в условиях анхизоны в белую калиевую слюду типа 2M1, что устанавлива-

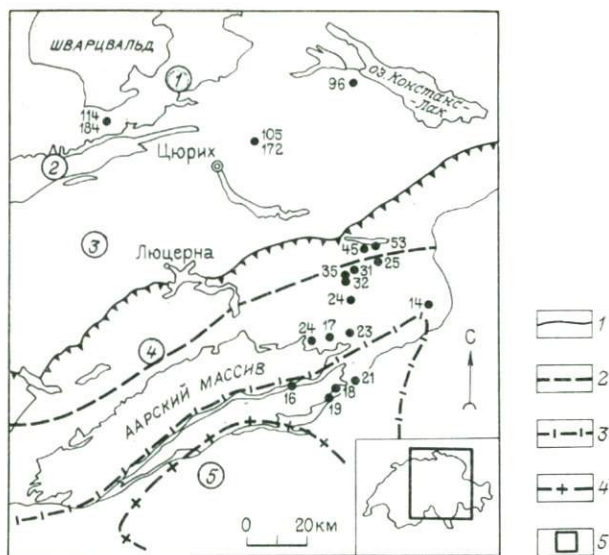


Рис. 12. Распределение К-Аг возрастов иллит-фенгитовых слюд (<2 мкм) по разрезу от недислоцированных юрских отложений до массива Готхард [8]. 1 — граница альпид; 2 — изограда стилиномелана; 3 — хлоритонд; 4 — ставролит; 5 — исследованная область Швейцарии. Цифры в кружках: 1 — недислоцированные юрские отложения; 2 — дислоцированные юрские отложения; 3 — молассовый бассейн; 4 — гельветские покровы; 5 — пеннинские покровы.

ется электронномикроскопическим изучением. Эта перекристаллизованная белая калиевая слюда может служить надежным материалом при определении возраста метаморфизма от границы анхизоны — эпизоны и до более высоких ступеней метаморфизма. Хорошим критерием пригодности иллита для датирования является степень кристалличности по Б. Кюблеру [22]. По фракциям иллита <2 мкм ширина (001) до 10 Å (1 нм) пика на его полувысоте измеряется в миллиметрах при стандартных условиях рентгеновского дифрактометрического метода. С возрастанием степени метаморфизма ширина пика на его полувысоте уменьшается, тогда как степень кристалличности иллита возрастает. Величина 7,5 мм отмечает переход от диагенеза (>7,5 мм) к анхизональному метаморфизму (7,5—4 мм), а значения <4 мм свидетельствуют о метаморфизме в условиях зеленосланцевой фации. В работах [15, 8] показано, что по границам альпийской цепи фракции иллита, выделенные из кейперских отложений, уже проявляют начало перекристаллизации (рис. 12).

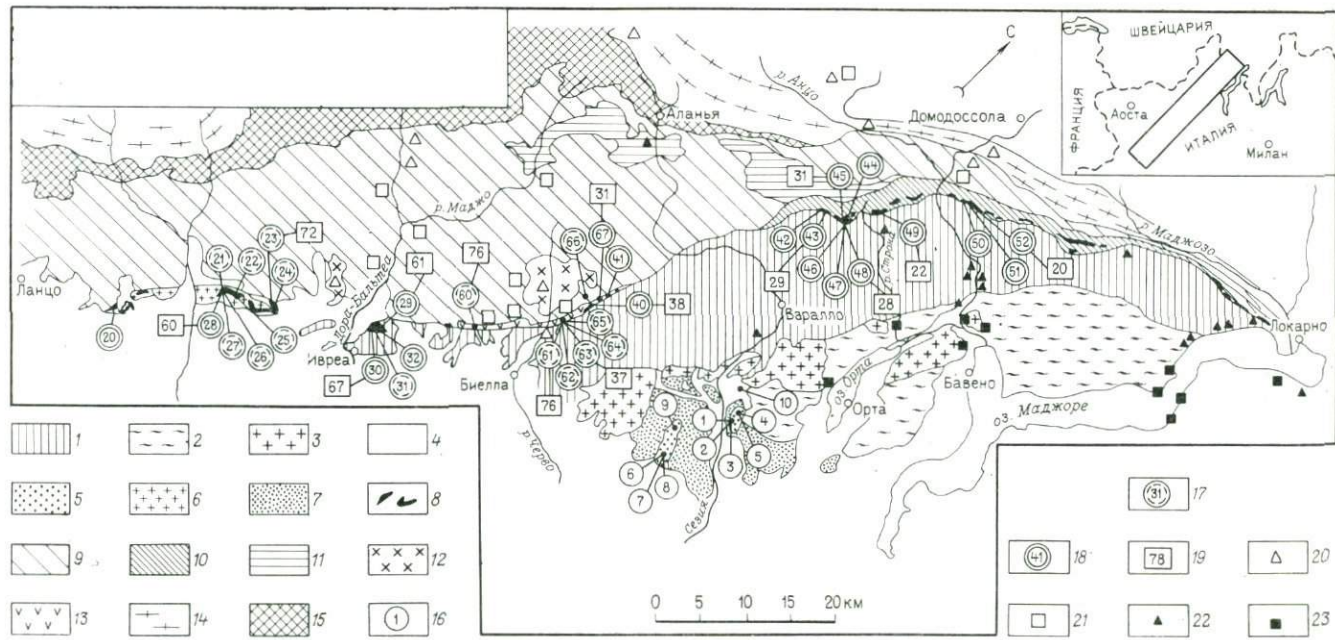
Степень метаморфизма в гельветских покровах увеличивается в направлении с севера на юг. По направлению к Аарскому и Готхардскому массивам появляются зоны эпиметаморфизма с температурами 300—400 °С. Каким образом К-Аг возрасты ил-

литов отражают эти изменения метаморфических условий? В метаморфизованном секторе Юрских гор найдены две генерации иллитов разного генезиса, что отражено и возрастными (виндельский кейпер), равными соответственно 185 и 115 млн. лет. Оба эти значения можно объяснить смешиванием обломочных слюд типа 1Md и 2M1 разного присхождения, как и в случае рассмотренных возрастов осадконакопления скандинавско-кейперских пород с каледонским обломочным материалом и виндельско-кейпера с герцинским обломочным материалом.

Нагрузка, вызываемая вышележащим слоем пород мощностью порядка 3,5 км при современных температурах около 100° С, в буровых скважинах Молассовой равнины незначительно повлияла на их возраст, и только по окраине альпид более интенсивно проявляется воздействие метаморфических температур около 200°С. Возрасты фенгита в гельветских покровах уменьшаются с севера на юг от 56 до 18 млн. лет в районе Готхард—Лукманир. Эти более поздние датировки хорошо согласуются с Rb-Sr и K-Ar возрастными охладениями, измеренными по породообразующим слюдам из соседнего фундамента размером зерен порядка нескольких миллиметров, а также по слюдам размером зерен порядка нескольких дециметров, отобранных из трещин. Эти данные нуждаются в интерпретации. Первый вывод, который можно сделать исходя из полученной возрастной картины: она отражает посттектонические процессы. Другими словами, рассматриваемый метаморфизм развивался на участках вблизи современной позиции тектонических покровов и уже не в обстановке осадконакопления.

Поскольку Гларус-Альпы представляют собой весьма сложную часть гельветских покровов, характер распределения возрастов тектонически перемещенных метаморфических пород должен быть довольно беспорядочным. K-Ar возрасты по белым калиевым слюдам из Гларус-Альп подразделяются на 4 группы. Образцы со степенью кристалличности иллита в пределах нижней части анхизоны дают смешанные возрасты (40—56 млн. лет). Более высокая часть анхизоны и переход анхизона — эпизона характеризуются тремя группами возрастов. Более древняя группа охватывает возрасты от 29 до 37 млн. лет, более молодая — от 18 до 27 млн. лет с максимумом около 24 млн. лет. Поскольку картина кристалличности иллита несколько смещена поперек надвига Гларус, а фенгит, развитый вне зоны милонитов этого надвига, показывает возраст около 19—25 млн. лет, представляется наиболее вероятным, что возраст метаморфизма, связанного с главной тектонической фазой, может быть около 35 млн. лет, а более поздняя тектоническая фаза привела к перекристаллизации на рубеже олигоцена—миоцена.

В тектонически более сложных образованиях, где отмечаются поздние тектонические подвижки, иллиты дают возрасты около 15 млн. лет, в хорошем согласии с данными, полученными по стильпномелану, развивавшемуся вдоль плоскости



- | | | | |
|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 5 | 6 | 7 | 8 |
| 9 | 10 | 11 | 12 |
| 13 | 14 | 15 | 16 |

- | | | | |
|----|----|----|----|
| 17 | 18 | 19 | 20 |
| 21 | 22 | 23 | |

надвигового клина Мюртшен—Камлишток возрастом 14 млн. лет, а также 17 млн. лет, который показывают щелочные амфиболы, формировавшиеся по плоскостям надвига. Эти данные свидетельствуют о том, что датировки по иллитам могут существенно изменяться под влиянием поздних движений по разломам. Этот факт уже ранее рассматривался [25].

Значения 24, 14 и 17 млн. лет интерпретируются однозначно, поскольку датированные иллиты полностью перекристаллизованы в условиях зеленосланцевой фации. Для иллита возрастом 29—37 млн. лет нельзя исключить некоторую перекристаллизацию и, следовательно, частичное воздействие метаморфических процессов. Если это так, то смешанным возрастом отвечает не только группа возрастов 40—56 млн. лет, но, вероятно, и 29—37 млн. лет. Решение этой задачи требует проведения дополнительных исследований.

Сложная проблема, связанная с метаморфизмом низкой степени, возникает при датировании обломочных слюд. Ш. Шамель [32] показал, что в тектоническом покрове Монт-Антола в Апенниннах, где уже образуются альпийские биотиты, обломочный мусковит с прорастаниями новообразованного хлорита еще сохраняет древний возраст. Белая слюда, развитая на участках с температурами метаморфических процессов порядка 350 °С, должна быть особенно тщательно подвергнута дифрактометрическому анализу, чтобы выяснить, обломочная она или новообразованная. В присутствии обломочной белой калиевой слюды степень кристалличности иллита в более грубой фракции гораздо выше, чем в более тонких фракциях. Обычно обломочную слюду можно видеть невооруженным глазом на чистой поверхности породы. Недавно Цингг и др. [38] определили возраст иллитов из метаосадочных пород района Канавезе (рис. 13).

С литологической точки зрения осадки Канавезе *sensu stricto* очень близки к осадкам Южных Альп, но, в противовес последним, испытали воздействие альпийских деформаций и метаморфизма в условиях анхизоны — эпизоны. К-Аг датировки показывают эоальпийский возраст этого метаморфизма. За пределами линии Инсубрик, вне Канавезе *sensu stricto*, имел место синхронный эоальпийский метаморфизм высоких давлений — низких температур. Поэтому линеймент Инсубрик в этом реги-

Рис. 13. Распределение К-Аг возрастов фенгитов (фракция <2 мкм) в отложениях серии Канавезе, Италия [38]. *Геология дана по Герману (Hermann, 1937 г.)*.

Зоны Южных Альп: 1 — Ивреа (1-я диорит-киндигитовая зона); 2 — Строна-Чинери; 3 — пермские граниты; 4 — пермские порфиры; 5 — мезозойские отложения; зона Канавезе (*sensu lato*); 6 — пермские (?) граниты; 7 — пермские порфиры; 8 — мезозойские отложения; зона Сезия; 9 — фундамент (сланцевые сланцы, метагранитоиды, эклогиты); 10 — фундамент (милонитизированный); 11 — 2-я киндигит-диоритовая зона; 12 — третичные интрузии (Биелла Траверселла); 13 — третичные вулканы (трахиаидзиты); 14 — пеннинский фундамент; 15 — пестрые аргиллиты и офиолиты.

Номера образцов и степень метаморфизма пород (по степени кристалличности иллита): 16 — и метаморфизованная; 17 — анхиметаморфическая; 18 — эпиметаморфическая; 19 — К-Аг возрасты (млн. лет) белых слюд (данные настоящей статьи); Rb-Sr и К-Аг возрасты слюд (литературные источники): 20 — 20—40 млн. лет; 21 — 60—90 млн. лет; 22 — 170—240 млн. лет; 23 — 270—350 млн. лет.

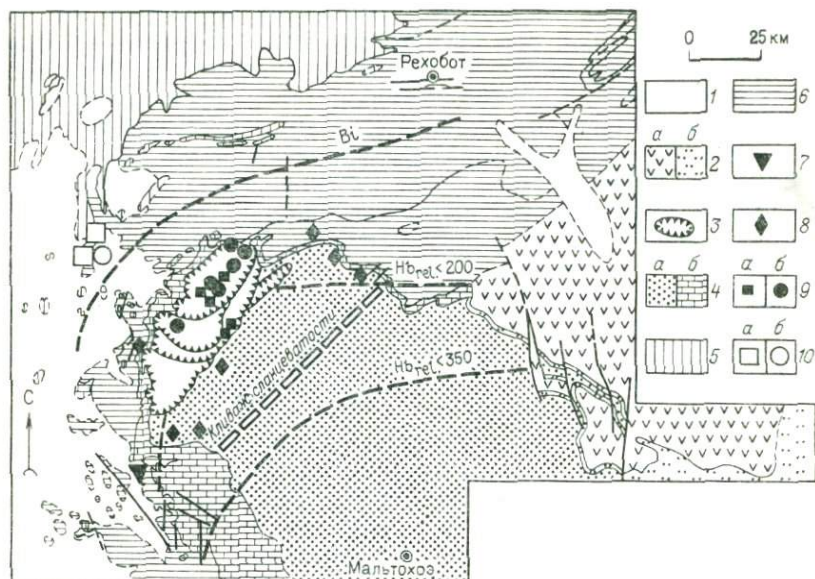


Рис. 14. Местоположение образцов, К-Аг возраста, степень кристалличности иллита в изолиниях и изограды биотита в покровах Науклюфт, пояс Дамара, Юго-Западная Африка [1]. Геология дана по геологической карте Юго-Западной Африки (1963 г.) и по Гермсу (Germes, 1972 г.).

1 — от третичных до современных; 2 — супергруппа Карру: а — группа Стромберг; б — группа Двика; 3 — покровы Науклюфт; 4 — супергруппа Нама: а — группа Шварцранд и Фиш-Ривер; б — группа Кубис; 5 — пояс Дамара; 6 — донамские и додомарские образования; 7 — донамский фундамент (1160 млн. лет); 8 — отложения супергруппы Нама (530 млн. лет); 9 — покровы Науклюфт: а — 530 млн. лет; б — 495 млн. лет; 10 — пояс Дамара: а — 530 млн. лет; б — 495 млн. лет.

оне служит границей раздела двух различных эоальпийских доменов, метаморфизованных в условиях различных давлений.

Осадочный комплекс Канавезе к северо-востоку от Биеллы подвергся метаморфизму лепонтинской фазы в условиях зеленосланцевой фации. Полученные возрасты варьируют в интервале 37—19 млн. лет, уменьшаясь по направлению к зоне лепонтинского метаморфизма. Значение возраста 38 млн. лет установлено в самой западной части района, охваченного лепонтинским метаморфизмом и, вероятно, может отражать кульминацию лепонтинской фазы. Сопредельный участок фундамента — зона Сезия тоже обнаруживает наложение лепонтинского метаморфизма зеленосланцевой фации и характеризуется теми же возрастными, что и комплекс Канавезе.

В северных Апенинах в Альпи-Апуанской зоне [20] установлено три крупных фазы деформации: *Dm*, *Dl* и *DII*, которые проявлены в палеозойско-мезозойских и третичных породах Апуанского тектонического окна. Степень кристалличности иллита, содержание фенгита в белой калиевой слюде и минеральные парагенезисы показывают, что температуры в течение всех

трех фаз должны были находиться в интервале 300—400 °С. При выборе соответствующих литологических разностей пород на основании изучения шлифов и макроскопических критериев оказалось возможным выделить минералы, формировавшиеся соответственно в раннюю, главную и последнюю фазы, и определить временной интервал между *Dm* и *DII* соответственно в 26 и 11 млн. лет, в хорошем согласии с геологическим возрастом.

Также выделено [1] две фазы метаморфизма низкой степени в породах тектонических покровов Науклюфт мобильного пояса Дамара в Юго-Западной Африке (рис. 14). Степень метаморфизма пород покровов Науклюфт и подстилающей системы Нама отвечает верхней части анхизоны и нижней части эпизоны. К-Аг изучение белых калиевых слюд размером зерен порядка нескольких миллиметров и фракции 2 мкм дает две изохроны с возрастaми 495 и 530 млн. лет (рис. 15).

В данном случае влияние размера зерен на возраст не установлено. Возраст в 530 млн. лет интерпретируется как пик метаморфизма и как возраст процесса синкристаллизационной деформации. Значение в 495 млн. лет можно рассматривать как возраст охлаждения более высокометаморфизованных пород или как результат омолаживания, вызванного второй посткристаллизационной деформацией в части пород покрова Науклюфт и серии Дамара. Возраст 495 млн. лет получен также по фракции <2 мкм из милонита, приуроченного к главной зоне надвига, и наиболее вероятно представляет собой время становления тектонических покровов Науклюфт.

На примере анхиметаморфических девонско-каменноугольных сланцев Рейнских Сланцевых гор [2] удалось показать, что даже в таких слабометаморфизованных породах фракции белых калиевых слюд <2 мкм могут давать достоверные К-Аг датировки, но при условии анализа новообразованных слюд.

Степень метаморфизма метавулканических пород достигает здесь пренил-пумпеллитовой кварцевой субфации и, согласно степени кристалличности иллита, отвечает условиям анхизоны.

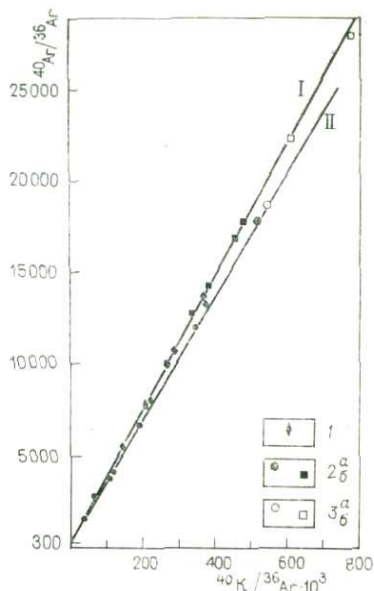


Рис. 15. К-Аг изохрона по белым слюдам из отложений супергруппы Нама (покровы Науклюфт) и пояса Дамара (Юго-Западная Африка).

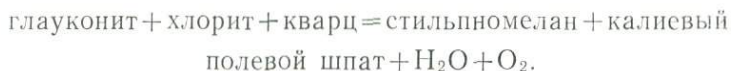
I — 530 ± 10 млн. лет; II — 495 ± 10 млн. лет; 1 — Нама 530 млн. лет; 2 — Науклюфт 495 (a) и 530 (b) млн. лет; 3 — Дамара 495 (a) и 530 (b) млн. лет.

По геологическим критериям возраст метаморфизма оценивается как позднекаменноугольный (вестфальский). Было проанализировано более 20 фракций <2 мкм белых калиевых слюд из девитрифицированных туфов, отобранных вдоль меридионального профиля в Рейнских Сланцевых горах.

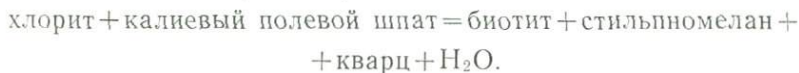
К-Аг датировки возрастают от 300 на северо-востоке до 330 млн. лет на юге. Поскольку условия метаморфизма этих пород никогда не достигали тех, которым свойственны пороговые температуры для белых калиевых слюд (около 350 °С), эти возрасты можно рассматривать как время образования слюд. Исходя из того, что метаморфизм является синкинематическим по отношению к складчатости и первичной сланцеватости, авторы заключили, что эти значения датируют не только метаморфизм, но и деформацию.

В процессе изучения надвиговой тектоники в районе Гумфлюх в предальпийских срединных массивах Бод и Массон [3] показали, что надвиговые покровы мощностью 10—50 м испытали метаморфизм зеленосланцевой фации, тогда как в окружающих породах проявлен только анхизональный метаморфизм. Наложение этого зеленосланцевого метаморфизма, очевидно, было вызвано надвиговым перемещением, что прекрасно иллюстрируется возможностью датирования этой тектонической фазы.

Глауконит относится к минералам, которые очень быстро реагируют на наложенные метаморфические процессы, что особенно важно с точки зрения измерения его возраста К-Аг методом. На основе изучения Гларус-Альп исследователям [10] удалось показать, что глаукониты из третичных и меловых отложений теряют 20—30 % Аг уже на границе альпийской цепи при температурах 100—200 °С (рис. 16). Однако такие изменения глауконита оптически выявляются лишь при достижении условий анхизоны с температурами порядка 200—300 °С. Первая наблюдаемая реакция выглядит следующим образом:



Далее в диапазоне температур 300—400 °С при приближении к условиям зеленосланцевой фации имеет место образование биотита по следующей реакции:



К-Аг методом были проанализированы глауконит, стильпномелан, биотит и смеси этих минералов.

Глауконит теряет аргон первым, а смесь стильпномелан—глауконит показывает возраст в 34 млн. лет при хорошем согласии с возрастом более древней возрастной группы иллитов, а также со значением по рибекиту в 36 млн. лет. Возрасты био-

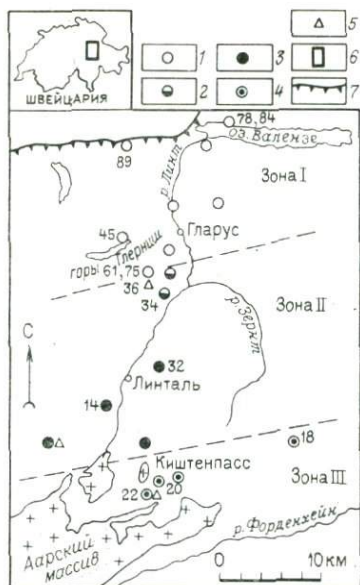
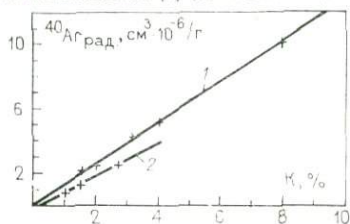


Рис. 16. Распределение К-Аг возрастов (млн. лет) и минералы-индикаторы в глауконитсодержащих горизонтах района между оз. Валензе и р. Форденхейн (Швейцария).

1 — глауконит; 2 — глауконит+стильпно-мелан; 3 — стильпно-мелан; 4 — стильпно-мелан+биотит; 5 — рибекит; 6 — местоположение района; 7 — граница альпид.

Рис. 17. К-Аг изохрона по андезитам из вулканогенно-осадочного чехла зоны Сезия. Для сравнения приведены данные Делалуа и Савачки [7] по метаандезитам.

1 — трахиандезиты Фаваро, Фаллетти, Чес-сера ($31,5 \pm 0,5$ млн. лет); 2 — для сравнения метаандезиты [7] (24 ± 1 млн. лет).



титов около 20 млн. лет хорошо согласуются с возрастaми охлаждения по пороодообразующим биотитам из соседнего фундамента.

Ограничения, относящиеся к иллитам, сохраняют силу и для глауконита, стильпно-мелана и биотита. Хотя датировки около 34—36 млн. лет и особенно возраст рибекита явно указывают на продолжение в гельветском домене Лепонтинской эоцен-олигоценовой фазы, полностью картина может проясниться только при получении дополнительных данных.

Вулканические породы в метаморфических комплексах.

В этих породах происходит не только очень быстрое изменение минерального состава, но наблюдается также тенденция к большому разбросу К-Аг возрастов. Поскольку исследования слабо-метаморфизованных образований начали серьезно предприниматься лишь в последние годы, а большинство реперных точек геохронологической шкалы отвечает вулканическим породам, возникает вопрос, насколько геохронологическая шкала опирается на метавулканиды?

Это наилучшим образом можно продемонстрировать на примере 30 изотопных возрастов, полученных по офиолитам Альп [5]. Полученные датировки можно объединить в две группы: 165—180 и 135—150 млн. лет. Однако следует иметь в виду, что они попадают также в интервал 38—210 млн. лет и что все изученные офиолиты находятся в зоне проявления альпийского метаморфизма от пренит-пумпеллитовой до зеленосланцевой фации, поэтому возникает вопрос, какую долю среди этих

датировок составляют первичные возрасты и какую возрасты наложенного метаморфизма. Вместе с тем, нельзя полностью исключить и того, что офиолиты, не испытавшие метаморфизма, могут быть даже древнее 180 млн. лет.

Делалуа и Савацки [7] представили результаты анализа андезитовых галек из эоцен-олигоценых песчаников серии Тавиан, построенв изохрону в координатах $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}} - \text{K}$ с возрастом 24 ± 1 млн. лет, которая не проходит через начало координат. Эти гальки образовались из пород ломонтитовой фации и показывают, что перестройка K-Ar систем в вулканических породах, вероятно, может происходить даже при таких низких температурах (рис. 17). Для сравнения на ту же изохрону нанесены данные по трахиандезитам из третичного осадочного чехла зоны Сезия. Хотелось бы провести параллель между временем проявления андезитового вулканизма в обеих областях, но такой вариант следует отклонить, поскольку обломочная слюда в туффитах зоны Сезия относится к фенгиту 3Т эоальпийского возраста, тогда как обломочный мусковит 2М1 из песчаников Тавиан показывает герцинский возраст и потому палеогеографически скорее связан с Апенниннами.

Классическим примером, иллюстрирующим сложность датирования вулканических пород, являются вулканы Исландии. Древнейшие породы Исландии, изученные K-Ar методом, показывают значение возраста в 17 млн. лет. По палеоботаническим данным Манума [26], в Исландии устанавливается эоценовая флора. Причинами расхождения этих данных могут быть следующие.

1. Флора имеет не эоценовый, а более молодой возраст.
2. Возраст пород, сопредельных с образованиями, содержащими эоценовую флору, не определялся.
3. Эоценовые вулканы оставались горячими и начали сохранять свой аргон только 17 млн. лет назад.

Хотя скорости спрединга океанского дна в Атлантике теснейшим образом зависят от возраста исландского магматизма, по-видимому, такие незначительные детали не привлекают внимания исследователей.

2.3. K-Ar датирование метаморфических ассоциаций высоких давлений — низких температур

Проблемы, связанные с датированием пород, метаморфизованных в условиях высоких давлений — низких температур, ранее уже обсуждались [14], поэтому здесь будет дан лишь их краткий обзор.

При рассмотрении методики эксперимента [1] было показано, что в породах фаціальных серий высоких давлений широко распространен унаследованный $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$. *Монометаморфические и монофазные* породы в составе ассоциаций высоких

давлений — низких температур, дают наиболее надежные результаты, поскольку в системе в момент кристаллизации нет $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ из более древних минералов. Пеннинские эклогиты района Пьемонта отвечают уже более сложной ситуации, так как они *монометаморфические*, но *полифазные*. В этих породах по минералам, не содержащим калия, можно установить присутствие или отсутствие захваченного $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, и только парагенезисы, лишенные унаследованного аргона, дадут геологически значимый возраст. В районе Пьемонта были изучены три разных генерации глаукофана, показавшие соответственно возрасты в интервалах 80—100, 40—50 и 15—30 млн. лет. Наиболее вероятно, что минимальный возрастной предел каждой из этих групп (80, 40 и 15 млн. лет) ближе всего к истинному возрасту каждой генерации глаукофанов, тогда как более высокие значения вызваны присутствием небольших количеств унаследованного аргона, обусловленным полифазным характером альпийского метаморфизма.

Возникает вопрос, связаны ли новообразованные глаукофаны Западных Альп с тремя последовательными фазами высокого давления? Более вероятно, что глаукофан, сформировавшись в условиях высоких давлений, имеет тенденцию перекристаллизовываться в метастабильных условиях в ответ на последующие тектонические и метаморфические (в условиях зеленосланцевой фации) процессы. Такая перекристаллизация, по-видимому ассоциируется с почти полной «перестановкой» изотопных часов. Глаукофаны возрастом 80—100 млн. лет, как правило, ориентированы беспорядочно, тогда как глаукофаны возрастом 15—30 млн. лет ориентированы преимущественно параллельно поздней линейности. Фенгиты из пеннинского района Западных Альп дали K-Ar возрасты в 40—50 млн. лет, что хорошо согласуется со значениями возраста второй группы амфиболов. По тем же белым калиевым слюдам Rb-Sr методом получены возрасты в 36—40 млн. лет, свидетельствующие о том, что значения для фенгитов выше 40 млн. лет обусловлены присутствием значительных количеств унаследованного аргона — истинный возраст этой метаморфической фазы составляет 36—40 млн. лет, равно как и лепонтинской фазы в районе Центрального Тичино. В *полиметаморфическом* и *полифазном* Австро-Альпийском фундаменте зоны Сезия, где эоальпийский метаморфизм высокого давления — низких температур наложен на герцинский метаморфизм умеренных *P-T* условий, K-Ar возрасты глаукофанов обнаруживают чрезвычайно широкий разброс. Отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в минералах, лишенных калия, указывают на большие количества унаследованного аргона, которые зависят преимущественно от степени расщепления породы. При этом сланцы показывают более низкие кажущиеся K-Ar возрасты, чем массивные породы. Сингенетичные фенгиты дают возраст в 60—90 млн. лет, свидетельствуя о том, что фенгиты тоже могут захватывать значительные количества $\text{Ar}_{\text{рад}}$,

накопившегося со времени герцинского метаморфизма и не полностью потерянного в ходе эоальпийского события.

В наиболее острой форме проблема датирования в настоящее время выражена в районе Бриансон-Бернхард. Здесь в до-триасовом фундаменте найдены жадеит, кварц и глаукофан; посттриасовые отложения чехла с многочисленными эрозионными несогласиями варьируют по возрасту до палеоцена включительно. Встает вопрос о возрасте метаморфизма высокого давления, проявившегося в фундаменте: составляет он 80—100 млн. лет или 35—40 млн. лет? K-Ar возрасты фенгитов типа 3Т из бернхардского фундамента равны почти 300 млн. лет, глаукофаны дают 240 млн. лет, а биотиты 140 млн. лет. Ответ на этот вопрос могут дать Rb-Sr определения по фенгитам с малым содержанием Sr или K-Ar датирование монометаморфических мезозойских пород чехла. Аналогичные проблемы возникают и при изучении эклогитов Gruppo-ди-Вольтри и глаукофановых сланцев о-ва Корсика.

Выводы. При датировании пород фациальных серий высоких давлений следует тщательно избегать анализа материала с унаследованным $Ar_{рад}$, который мог остаться в системе в процессе метаморфизма. Надежные возрастные данные можно получить только в сочетании с анализом сингенетичных фаз, лишенных калия, и в сопоставлении с другими методами. Глаукофаны можно использовать только после детального микроскопического изучения, в обратном случае полученные результаты трудно интерпретировать. Ввиду сложности минеральных систем данные по образцам породы в целом не могут быть достоверно истолкованы.

2.4. K-Ar датирование высокометаморфизованных образований

Лепонтинский район Центральных Альп с его хорошо изученной метаморфической зональностью (см. специальный выпуск: Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1974) представляет собой прекрасный объект, где можно изучить влияние регионального метаморфизма на поведение различных изотопных систем.

Исследования, проведенные рядом ученых [19, 18, 31], показывают, что в районе Центрального Лепонтинна из-за наложенного альпийского метаморфизма амфиболитовой фации слюды дают только третичные альпийские возрасты. Венк [36] установил, что в этом районе все слюды были перекристаллизованы во время альпийского метаморфизма. Йегер [1973 г.] и Йегер и др. [19], основываясь на примерном совпадении северной границы ставролитовой зоны с границами поля молодых мусковитов в районе Лепонтинна, предположили, что пороговая температура для Rb-Sr системы в белой калиевой слюде составляет $500 \pm 50^\circ\text{C}$.

Все K-Ar возрасты слюд в этой зоне моложе Rb-Sr значений для белых калиевых слюд, а потому представляют собой возрасты охлаждения. Перди и Йегер [31] выявили следующую последовательность возрастов в районе Лепонтина: белая калиевая слюда (Rb-Sr), белая калиевая слюда (K-Ar), биотит (Rb-Sr)-биотит (K-Ar). Пороговая температура для K-Ar системы белой калиевой слюды составляет $350 \pm 50^\circ\text{C}$, а для K-Ar системы биотита $300 \pm 50^\circ\text{C}$.

Аналогичная ситуация была описана в работах [13, 11] для контактовых метаморфических ореолов. Хотя эти два явления— региональный и контактовый метаморфизм, вероятно, приводят к одним и тем же возрастным картинам, необходимо учитывать различия, которые существуют между этими двумя режимами.

При региональном метаморфизме высокие температуры выдерживались в течение 10—50 млн. лет, тогда как при контактовом метаморфизме повышение температуры было весьма кратковременным, а потому в последнем случае более вероятно присутствие неравновесных ассоциаций. Поведение K-Ar систем минералов в полифазных и (или) полиметаморфических породах в условиях зеленосланцевой фации обнаруживает большое сходство с поведением таких систем в условиях глаукофановой фации. В таком режиме равновесие часто отсутствует, поэтому необходимо проводить анализы различных типов пород и минералов на предмет проверки согласованности данных. Активность метаморфических флюидов и (или) тектонических движений, нередко тесно сопряженных между собой, может сильно влиять на реакцию K-Ar систем. Более детально эти вопросы рассматриваются в работах [31, 9].

В условиях амфиболитовой фации легче достигается не только минеральное, но химическое и изотопное равновесие. Возрасты здесь, как правило, согласуются лучше. Вследствие того что пороговые температуры для K-Ar систем большинства минералов ниже, чем температуры в условиях амфиболитовой фации, измеренные возрасты являются возрастными охлаждения. При нормальных скоростях остывания, оцениваемых в $20—50^\circ\text{C}$ за 1 млн. лет, найти разницу между возрастными охлаждения и образования минералов можно только для альпийского цикла. Для доальпийских возрастов это различие заключается в пределах аналитической погрешности.

В благоприятных случаях, когда из-за очень медленного поднятия и эрозии скорость охлаждения особенно низкая ($5—10^\circ\text{C}/\text{млн. лет}$), различие между возрастом охлаждения и формирования материала может быть установлено и для доальпийских образований.

2.5. К-Аг датирование изверженных пород

Определение возраста изверженных пород К-Аг методом дает наиболее точные результаты. При датировании plutонических пород следует анализировать отдельные минералы. Изменение возраста по породе в целом в большинстве случаев невозможно из-за проблем, связанных с размером зерен. (Для грубозернистых пород обычно невозможно получить две идентичные аликвоты достаточно малые для определения в них содержания аргона).

Вулканические породы либо анализируют по породе в целом, если размер зерен достаточно мал, либо по отдельным минеральным фазам. Наиболее широко используются такие минералы, как санидин, амфибол и биотит. Что касается датирования даек, то здесь возникают проблемы в связи с краевыми зонами закалок, в которых, по-видимому, существуют неравновесные условия. По центральным частям мощных даек, как правило, получают вполне удовлетворительные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahrendt H., Hunziker J. C., Weber K. Age and degree of metamorphism and time of nappe emplacement along the southern margin of the Damara Orogen/Namibia (SW-Africa). Geol. Rdsch. 67 (1978) a.
2. Ahrendt H., Hunziker J. C., Weber K. K/Ar Altersbestimmungen an Gesteinen des Rheinischen Schiefergebirges. Z. Dtsch. Geol. Ges. (1978b).
3. Baud A., Masson H. Deformation ductile et bréchification le long du plan de chevauchement de l'écaïlle de la Gummfluh (Préalpes médianes rigides, Suisse). Eclogae, 69/2 (1976).
4. Bernoulli D., Peters Tj. Traces of Rhyolitic-Trachytic volcanism in the Upper Jurassic of the Southern Alps. Reply Eclogae, 67/1 (1974).
5. Bertrand J., Delaloye M. Datation par la méthode K-Ar de diverses ophiolites du Flysch des Gêts (Haute-Savoie, France). Eclogae, 69 (1976).
6. Bocquet J., Delaloye M., Hunziker J. C., Kruppenacher D. K-Ar and Rb-Sr dating of blue amphiboles, micas, and associated minerals from the Western Alps. Contrib. Mineral. Petrol., 47, 7—26 (1974).
7. Delaloye M., Sawatzki G. Géochronométrie des éléments volcaniques du flysch helvétique du synclinal de Thônes (Haute-Savoie, France). Arch. Sci. Geneve 28 (1975).
8. Frey M., Hunziker J. C., Clauer N., Flemig W., Hochstrasser K., Roggwiler P. The illite-muscovite transition: mineralogical and isotope data. (In prep.)
9. Frey M., Hunziker J. C., O'Neil J. R., Schwander H. W. Equilibrium-disequilibrium relation in the Monte Rosa Granite, Western Alps: petrological, Rb-Sr and Stable isotope data. Contr. Mineral. Petrol., 55 (1976).
10. Frey M., Hunziker J. C., Roggwiler P., Schindler C. Progressive niedriggradige Metamorphose glaukonitführender Horizonte in den helvetischen Alpen der Ostschweiz. Contr. Mineral. Petrol. 39, 185—218 (1973).
11. Hanson G. N., Gast P. W. Kinetic studies in Contact Metamorphic Zones. Geochim. Cosmochim. Acta, 31 (1967).
12. Harper C. T. Graphical solutions to the problem of radiogenic argon-40 loss front metamorphic minerals. Eclogae, 63, 1 (1970).
13. Hart S. R. The petrology and isotopic mineral age relation of a contact zone in the front range, Colorado. J. Geol., 72 (1964).
14. Hunziker J. C. Rb-Sr and K-Ar age determination and the alpine tectonic history of the western Alps. Memorie di Padova, XXXI (1974).

15. Hunziker J. C., Frey M. K-Ar and Rb-Sr age determinations and progressive low grade metamorphism in the sediments of the Helvetic nappes of Eastern Switzerland. Abstract Fortschritte der Mineralogie, 50, 3 (1973).
16. Hurley P. M. K-Ar Dating of Sediments in Potassium Argon Dating by Schaeffer, D. A., Zähringer J. (eds.), Berlin—Heidelberg—New York: Springer (1966).
17. Hurley P. M., Brookins D. G., Pinson W. H., Hart S. R., Fairbairn H. W. K-Ar age studies of Mississippi and other river sediments. Bull. Geol. Am., 72, 1807 (1961).
18. Jäger E., Hunziker J. C. In: Colloquium on the Geochronology of Phanerozoic Orogenic belts. Field Trip, Guide Book, Switzerland (1969).
19. Jäger E., Niggli E., Wenk E. Rb-Sr Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. Beitr. Geol. Karte d. Schweiz. N. F., 134 (1967).
20. Kligfield R., Hunziker J. C., Schamel S. K-Ar Ages of multiply deformed metasedimentary rocks from the Alpi Apuane, Northern Apennines and their tectonic implications. Abstract ECOG Pisa (1977).
21. Kohlhörster W. Gammastrahlen an Kaliumsalzen. Naturwissenschaften, 16, 28 (1928).
22. Kübler B. La cristallinité de l'illite et les zones tout a fait supérieures du métamorphisme. Etages tectoniques Neuchâtel, (1966).
23. Kulp J. L., Engels J. Discordances in K-Ar and Rb-Sr Isotopic Ages. In: Radioactive Dating, Vienna: Int. Atomic Energy Agency, pp. 219—238 (1963).
24. Lippolt H. J. Argon-Isotopen Anomalien in Gesteinen. Habilitationsschrift Universität Heidelberg (1970).
25. Lyons J. B., Snellenburg J. Dating faults. Geol. Soc. Am. Bull., 82, 1749—1752 (1971).
26. Manum S. Studies in the Tertiary flora of Spitzbergen with notes on Tertiary floras on Ellesmere Island, Greenland, and Iceland. Norsk Polarinst. Skr., 125 Oslo (1962).
27. Nier A. O. Evidence for the existence of an isotope of potassium of mass 40. Phys. Rev., 48, 283 (1935).
28. Obradovich J. D. Problems in the use of glauconite and related minerals for radioactivity dating. Dissertation, Univ. of California, Berkeley (1964).
29. Odin G. S. Les glauconites, constitution, formation, âge. Thèse. d'Etat Univ. P. et M. Curie, Paris, (1975).
30. Odin G. S., Hunziker J. C. Glauconite dating of the Cenomanian/Albanian Boundary. Abstract ECOG, Amsterdam (1976).
31. Purdy J. W., Jäger E. K-Ar ages on rock-forming minerals from the Central Alps. Memorie di Padova XXX (1976).
32. Schamel S. Eocene subduction in Central Liguria, Italy. Thesis Yale Univ. (1973).
33. Steiger R. H., Jäger E. Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. E. P. S. L. 36, 359—362 (1977).
34. Thomson J. J. On the emission of negative corpuscles by the alkali metals. Phil. Mag., 10, 584 (1905).
35. Weizsäcker C. F. von Über die Möglichkeit eines dualen Beta-Zerfalls von Kalium. Phys. Z. 38, 623 (1937).
36. Wenk E. Ergebnisse und Probleme von Gefügeuntersuchungen im Verzascatal (Tessin). SMPM 23 (1943).
37. Wetherill G. W. Radioactive decay constants and energies. In: Clark S. P., Jr., (ed.) Handbook of Physical Constants, Geol. Soc. Am. Memoir, 97, 587 (1966).
38. Zingg A., Hunziker J. C., Frey M., Ahrendt H. Age and degree of metamorphism of the Canavese zone and of the sedimentary cover of the Sesia zone. SMPM 56, 361—375 (1976).
39. Dalrymple G. B., Lanphere M. A. Potassium-Argon-Dating. San Francisco: Freeman, 1966.
40. Schaeffer O. A., Zähringer J. (eds.) Potassium Argon Dating. Berlin—Heidelberg—New York: Springer (1966).

**^{40}Ag - ^{39}Ag метод определения
возраста: принципы, методика
и применение в орогенных областях**

1. ВВЕДЕНИЕ

Недавно разработанный ^{40}Ag - ^{39}Ag метод определения возраста по $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$ является вариантом традиционного К-Аг метода. Он значительно расширил рамки применения К-Аг геохронологии, поскольку с помощью этого метода удается установить различие между: 1) образцами, которые потеряли часть $\text{Ag}_{\text{рад}}$ со времени первоначальной кристаллизации; 2) образцами, которые оставались закрытой системой по отношению к калию и аргону со времени первоначальной кристаллизации; 3) образцами, содержащими некоторое количество избыточного аргона с $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$, отличным от атмосферного. Эти потенциальные возможности пока реализованы не полностью. Основы метода еще находятся в стадии разработки, однако первые результаты кажутся обнадеживающими.

2. ОСНОВЫ МЕТОДА

Впервые ^{40}Ag - ^{39}Ag метод был описан Сигургейрсоном [18]. Более полно он освещен в работах Мерихью [15], Мерихью и Тернера [16] и Митчелла [17]. Теоретические основы этого метода и используемая аналитическая методика в целом те же, что и в традиционном К-Аг датировании. Главное отличие состоит в том, что в ^{40}Ag - ^{39}Ag геохронологии не требуется непосредственного анализа калия. Его содержание рассчитывается как функция ^{39}Ag , который образуется из ^{39}K при нейтронной активации. Следовательно, для определения возраста требуется только измерение отношения радиогенного $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$, возникшего при нейтронной активации.

В ^{40}Ag - ^{39}Ag методе навески образцов (породы в целом или мономинеральных фракций) запаиваются в небольшие кварцевые ампулы и помещаются (с соблюдением заданной геометрии) в один контейнер с несколькими стандартными образцами, часто называемыми «мониторами», с известным К-Аг возрастом (рис. 1). Этот контейнер затем помещается в активную зону ядерного реактора и облучается потоком быстрых нейтронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$. В результате такого облучения происходит несколько тысяч ядерных реакций, но для датирования наибольший интерес представляет реакция $^{39}\text{K} (n, p) ^{39}\text{Ag}$, поскольку здесь ^{39}Ag (с периодом полураспада 265 лет) образуется из ^{39}K . После того как образуется измеримое количество ^{39}Ag , об-

лучение прекращают и ожидают 2—3 недели для того, чтобы исчезли короткоживущие радиоактивные нуклиды. После этого периода «остывания» облученный контейнер возвращается в лабораторию, демонтируется, а образцы загружаются в высоковакуумную систему выделения (аналогичную используемой в К-Аг методе). Затем они плавятся под действием высокочастотного индукционного нагрева. Газы, выделяющиеся из образца, очищаются и анализируются на масс-спектрометре.

Количество ^{39}Ag , образовавшегося в образце в ходе облучения, можно рассчитать по следующему уравнению:

$$^{39}\text{Ag}_K = ^{39}\text{K} \Delta T \int \Phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (1)$$

где ^{39}K — число атомов ^{39}K в образце; $^{39}\text{Ag}_K$ — число атомов ^{39}Ag , образовавшихся из ^{39}K при облучении; $\Phi(\epsilon)$ — поток быстрых нейтронов с энергией ϵ ; $\sigma(\epsilon)$ — сечение реакции нейтронного захвата $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ag}$ при энергии ϵ ; ΔT — продолжительность облучения (интегрирование производится по всем энергиям участвующих нейтронов).

В образце присутствует, кроме того и ^{40}Ag , возникший за счет спонтанного распада ^{40}K . Для образца с кажущимся К-Аг возрастом t количество $\text{Ag}_{\text{рад}}$ вычисляется по стандартному уравнению К-Аг метода:

$$^{40}\text{Ag}^* = ^{40}\text{K} \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_\beta} (e^{t/\tau} - 1), \quad (2)$$

где ^{40}K — число атомов ^{40}K , присутствующих в образце; $^{40}\text{Ag}^*$ — число атомов радиогенного ^{40}Ag , присутствующих в образце; λ_e — константа k -захвата ^{40}K ; λ_β — константа β -распада ^{40}K ; τ — средний период полураспада $^{40}\text{K} = 1,885 \times 10^9$ лет.

Путем комбинирования уравнений (1) и (2) $^{40}\text{Ag}^*/^{39}\text{Ag}_K$, измеренное в облученном образце возраста t , можно выразить следующим образом:

$$\frac{^{40}\text{Ag}^*}{^{39}\text{Ag}_K} = \frac{^{40}\text{K}}{^{39}\text{K}} \cdot \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_\beta} \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{(e^{t/\tau} - 1)}{S \int \Phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon}. \quad (3)$$



Рис. 1. Типичная геометрия закладки образцов и мониторов для облучения в реакторе TRIGA Геологической Службы США (шт. Денвер).

Каждый уровень имеет семь позиций, три монитора загружены в одну позицию внутри каждого уровня, остальные позиции загружены образцами неизвестного возраста. На рисунке показана одна позиция для образца.

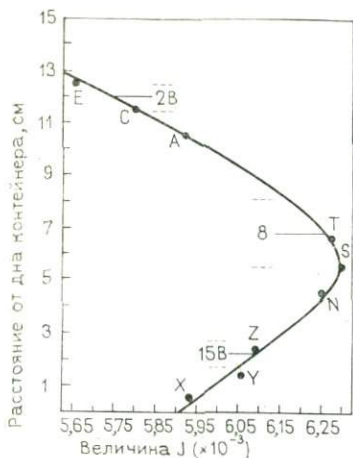


Рис. 2. Вариации значений J в зависимости от позиции монитора в контейнере для облучения, показанном на рис. 1 (аналитические данные для мониторов см. в табл. 1).

Показаны также относительные позиции образцов и соответствующие значения J

Конечно, это уравнение громоздкое, к тому же параметры облучения, присутствующие в нем, вычислить весьма сложно. Однако если в контейнер для облучения поместить стандарт (монитор) известного $K-Ag$ возраста, то уравнение (3) можно существенно упростить. Введем сначала величину J , определяемую как:

$$J = \frac{{}^{39}K}{{}^{40}K} \cdot \frac{\lambda_e + \lambda_\beta}{\lambda_e} \Delta T \int (\Phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon).$$

Из уравнения (3) имеем:

$$J = \frac{(e^{t/\tau} - 1)}{{}^{40}Ag^*/{}^{39}Ag_K}.$$

Это выражение можно переписать в следующем виде:

$$t = \tau \ln \{ 1 + J ({}^{40}Ag^*/{}^{39}Ag_K) \}. \quad (4)$$

Значение J можно рассчитать непосредственно из измеренного ${}^{40}Ag^*/{}^{39}Ag_K$ в облученном стандарте путем подстановки известного $K-Ag$ возраста стандарта t в уравнение (4). Как только значение J становится известным, для определенной позиции в контейнере можно рассчитать неизвестные возрасты образцов путем измерения в них отношения ${}^{40}Ag^*/{}^{39}Ag_K$ и используя соответствующее значение J . Поскольку в большинстве активных зон реактора поток быстрых нейтронов на малых расстояниях неоднороден, необходимо взять несколько мониторов и вычислить значение J для конкретных интервалов в пределах данного контейнера (рис. 2).

Пример. Эталонный биотит с $K-Ag$ возрастом 800 млн. лет был помещен в контейнер для облучения, представленный на рис. 1. Анализировался монитор «N», который показал ${}^{40}Ag^*/{}^{39}Ag_K = 84,56$ (с поправкой на атмосферную компоненту и масс-дискриминацию). Для данной позиции в пределах облученного контейнера можно вычислить величину J , равную 0,006252:

$$J = \frac{e^{t/\tau} - 1}{{}^{40}Ag^*/{}^{39}Ag_K} = \frac{e^{\frac{0,800 \times 10^6 \text{ лет}}{1,885 \times 10^6 \text{ лет}}} - 1}{84,56} = 0,006252.$$

Аналитические данные для мониторов
в реакторе (см. рис. 1)

Монитор	$^{40}\text{Ag}^*/^{39}\text{Ag}_K$	J
E	93,49	0,005655
C	91,15	0,005800
A	89,23	0,005925
T	84,25	0,006275
S	83,92	0,006300
N	84,56	0,006252
Z	86,74	0,006095
Y	87,25	0,006059
X	89,15	0,005930

Отношения $^{40}\text{Ag}^*/^{39}\text{Ag}_K$ для других мониторов этого контейнера приведены в табл. 1. На рис. 2 графически представлены вариации величины J в зависимости от позиции в контейнере для облучения.

Навеска биотита (289 мг) в этом контейнере была облучена в позиции 15В (см. рис. 1). После внесения поправок на масс-дискриминацию были получены следующие значения интенсивности: $^{40}\text{Ag}_m$ 12003,05 мВ, $^{36}\text{Ag}_m$ 2,125 мВ, $^{39}\text{Ag}_m$ 464,17 мВ.

В образце $^{40}\text{Ag}^*/^{39}\text{Ag}_K$ будет составлять:

$$^{40}\text{Ag}^*/^{39}\text{Ag}_K = (^{40}\text{Ag}_m - 295,5 \text{ } ^{36}\text{Ag}_m) / ^{39}\text{Ag}_m = 24,51.$$

Расположение в реакторе ампулы 15В характеризуется средним значением $J=0,006099$ (см. рис. 2), и рассчитанный возраст биотита составляет 263 млн. лет:

$$t = 1,885 \times 10^9 \text{ лет } \ln \{1 + (0,006099) (24,51)\} = 263 \text{ млн. лет.}$$

3. ПОПРАВКИ НА ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ С НЕЙТРОНАМИ

^{40}Ag - ^{39}Ag возрасты для образцов пород и минералов с высокими отношениями K/Ca можно вычислить непосредственно по уравнению (4), как показано выше. Однако для образцов с высокими отношениями Ca/K такой простой способ расчета непригоден, поскольку изотопы аргона образуются, помимо реакции $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ag}$, и посредством других ядерных реакций. Они были описаны Тернером [24] и Бреретонном [2]. Приводятся три источника погрешностей: 1) ^{40}Ag , образующийся по реакции $^{40}\text{K}(n, p)$; 2) ^{36}Ag , образующийся по реакции $^{40}\text{Ca}(n, na)$; 3) ^{39}Ag , образующийся по реакции $^{42}\text{Ca}(n, a)$.

Возникновение $^{40}\text{Ag}_K$ и $^{39}\text{Ag}_{Ca}$ сразу усложняет измерение $^{40}\text{Ag}^*/^{39}\text{Ag}_K$. Возникновение $^{36}\text{Ag}_{Ca}$ создает трудности в тех случаях, когда требуется внести поправку на атмосферный ^{40}Ag по содержанию атмосферного ^{36}Ag в образце. К счастью, ^{37}Ag тоже образуется в ходе нейтронного облучения. Описаны две реакции: 1) ^{37}Ag , образующийся по реакции $^{40}\text{Ca}(n, a)$; 2) ^{37}Ag , образующийся по реакции $^{39}\text{K}(n, nd)$.

Соотношения изотопов аргона, образовавшихся в результате побочных ядерных реакций

Реактор	Ссылки	$(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} \times 10^{-4}$	$(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} \times 10^{-4}$	$(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$
USGS	[11]	2,72	6,33	0,0059
TRIGA	[2]	2,47	7,19	0,0123
Herald	[1]	2,7	8,5	0,031
McMacter				

USGS — Геологическая Служба США.

Поскольку $^{37}\text{Ar}_{\text{K}}$ обычно составляет $<0,05\%$ от общего количества ^{37}Ar , возникшего при нейтронном облучении, для оценки величины погрешности, связанной с наложением изотопов ^{36}Ar и ^{39}Ar , образовавшихся из Ca (при облучении из K образуются столь малые количества ^{40}Ar , что при расчетах ими можно пренебречь), можно использовать замеренный относительный объем ^{37}Ar , выделившегося из образца. Эмпирические оценки отношений изотопов $^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$ и $^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$, образовавшихся из Ca, получают путем анализа облученных солей кальция. Отношения изотопов $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, образовавшихся из K, можно определить при анализе облученных солей калия. Эти отношения, измеренные для трех обычно применяемых реакторов приведены в табл. 2.

Для образцов породы или мономинеральных фракций с высокими отношениями Ca/K, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$, участвующее в уравнении (4), можно определить следующим образом:

$$\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}_{\text{K}}} = \frac{^{30}\text{Ar}_m - (^{36}\text{Ar}_m - ^{36}\text{Ar}_{\text{Ca}}) 295,5 - ^{40}\text{Ar}_{\text{K}}}{^{39}\text{Ar}_m - ^{39}\text{Ar}_{\text{Ca}}} \quad (5)$$

Взяв отношения изотопов ^{36}Ar и ^{39}Ar , возникших из Ca, и ^{40}Ar и ^{39}Ar , возникших из K, можно непосредственно рассчитать $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$, используя измеренные отношения $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ и $^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ и исправленное $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (внесена поправка на распад ^{37}Ar в период между облучением и анализом; период полураспада 35,1 день). Для контейнеров, облученных в реакторе TRIGA Геологической Службы США, для вычисления этого отношения используется следующее уравнение (см. табл. 2):

$$\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}_{\text{K}}} = \frac{(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_m - 295,5 (^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_m + 295,5 (^{37}\text{Ar})_c (0,000272)}{1 - (^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_c (0,000633)} \quad (6)$$

Пример. Навеска роговой обманки (1054 мг) была облучена в позиции 8 в контейнере, показанном на рис. 1. Спустя 41 день после облучения были

замерены следующие интенсивности пиков облучения с учетом поправок на масс-дискриминацию:

$$\begin{aligned} {}^{40}\text{Ar}_m &= 642,75 \text{ мВ} & ({}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar})_m &= 36,85 \\ {}^{36}\text{Ar}_m &= 2,866 \text{ мВ} & ({}^{36}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar})_m &= 0,016 \\ {}^{39}\text{Ar}_m &= 180,25 \text{ мВ} & ({}^{37}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar})_m &= 2,625 \\ {}^{37}\text{Ar}_m &= 473,16 \text{ мВ} \end{aligned}$$

После внесения поправки на распад ${}^{37}\text{Ar}$ в течение 41 дня (между облучением и анализом) можно вычислить первичное ${}^{37}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar} = 5,888$. Определяется ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}_K$ следующим образом:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} = \frac{36,85 - 295,5(0,016) + 295,5 \cdot (5,888) \cdot (0,000272)}{1 - (5,888) \cdot (0,000633)} = 32,74.$$

Содержание радиогенных компонентов в образце равно 88,36 %, а доля ${}^{36}\text{Ar}$, возникшего из Ca, составляет 10,07 % от общего количества замеренного ${}^{36}\text{Ar}$. Позиция 8 характеризуется значением $J = 0,006250$ (см. рис. 2). По уравнению (4) можно вычислить ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ возраст роговой обманки:

$$t = 1,885 \times 10^9 \text{ лет} \ln \{1 + (0,006250) \cdot (32,74)\} = 351 \text{ млн. лет.}$$

4. ВОЗРАСТНОЙ СПЕКТР

После облучения образец полностью плавится, и весь выделившийся аргон анализируется. ${}^{40}\text{Ar}$ — ${}^{39}\text{Ar}$ возраст, рассчитанный по уравнению (4), называется возрастом по общему плавлению и примерно соответствует возрасту, измеренному традиционным K-Ar методом. Однако наиболее перспективные возможности ${}^{40}\text{Ar}$ — ${}^{39}\text{Ar}$ метода заложены в постепенном (ступенчатом) нагреве облученных образцов. По этой методике вместо плавления образца и анализа выделившегося газа производится его ступенчатое нагревание в течение фиксированных отрезков времени (обычно в течение часа). Аргон, выделившийся на каждой температурной ступени, очищается и исследуется как образец с неизвестным возрастом, для которого из ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}_K$ можно вычислить кажущийся возраст (4).

Следовательно, по одному образцу можно получить набор возрастов по газовым фракциям, каждый из которых отвечает конкретной температуре. Эти возрасты наносят на график как функцию температуры (обычно в виде кумулятивной кривой выделившегося ${}^{39}\text{Ar}_K$ и получают «возрастной спектр» образца (рис. 3). Параметры такого возрастного спектра позволяют оценить поведение калия и аргона в пределах образцов породы или мономинеральных фракций и тем самым глубже проникнуть в геологический смысл геохронологических данных, чем в случае традиционных K-Ar исследований.

Теоретические основы и преимущества методики постепенного нагрева, используемые в ${}^{40}\text{Ar}$ — ${}^{39}\text{Ar}$ методе, были впервые описаны Мерихью и Тернером [16]. Более полно они освещены в последующих работах Турнера [19, 20, 21, 22], Фитча и др. [12], Лэнфере и Далримпла [14], Бреретона [3], Далримпла и Лэнфере [11], Далмейра [4, 5, 6, 7] и Далмейра и Саттера [10].

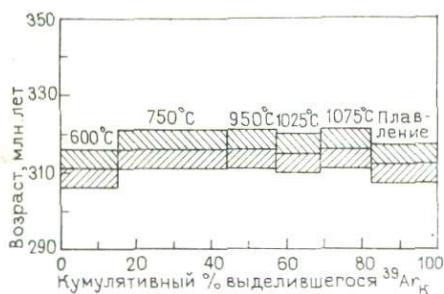


Рис. 3. $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ возрастной спектр для образца биотита, загруженного в позиции 2В в реакторе на рис. 1 (аналитические данные см. в табл. 3).

Аналитическая погрешность 26 (округляется до 5 млн. лет) показана шириной масштабной полоски. Температуры выделения газа указаны для каждой газовой фракции

Если образец не содержит избыточного аргона и если он вел себя как закрытая система по отношению к захвату или потере калия и аргона (исключая внутреннее накопление радиогенного аргона), $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$, возникшее при нейтронном облучении, будет одним и тем же для каждой температурной газовой фракции. Возрасты, вычисленные для каждой температурной фракции, будут идентичными и приблизятся к суммарногазовому возрасту, определяемому по $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ для суммарного количества газа, выделившегося в процессе ступенчатого подъема температуры. Получаемый в результате возрастной спектр будет очевидно конкордантным (см. рис. 3). Однако если в об-

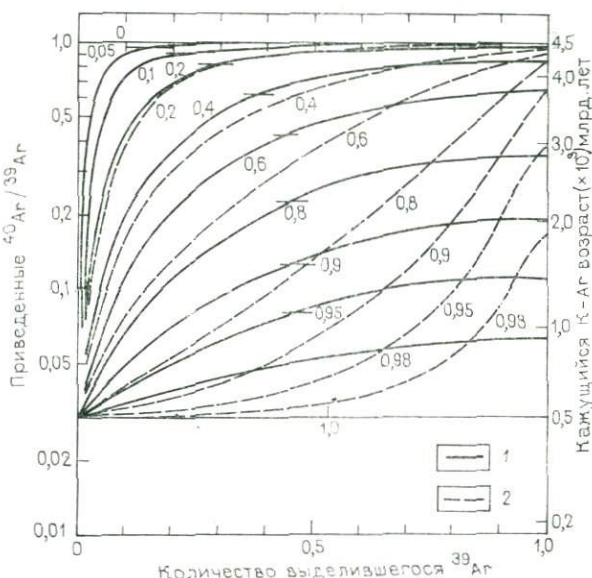


Рис. 4. Теоретические $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ возрастные спектры для термально нарушенных образцов с разной геометрией зерна [19].

Спектры рассчитаны по образцам, возраст которых 4,5 млрд. лет и которые испытали наложенные термальные процессы, происходившие 500 млн. лет назад. Цифры рядом со спектром показывают количество ^{40}Ar , потерянного при прогреве в геологической обстановке.

1 — однородные сферы; 2 — логнормальное распределение сфер ($\sigma=0,33$).

разце содержится добавка избыточного аргона, либо он не был закрытой изотопной системой в силу физического или химического нарушения, кажущиеся возрасты различных газовых фракций будут отличаться, в соответствующий возрастной спектр будет носить более сложный, дискордантный характер. Очевидно, что суммарногазовые ^{40}Ar - ^{39}Ar и K-Ar возрасты образцов с дискордантными возрастными спектрами практически лишены геологического смысла. Вместе с тем изучение дискордантных возрастных спектров нередко позволяет установить воздействие геологических процессов и оценить первичный возраст. Наиболее перспективен этот подход с точки зрения возможности выявить образцы, которые испытали наложенный термический процесс и частично лишились газа вследствие прогрева в естественных условиях.

Тернер [19] предположил, что потери аргона, вызванные термическим воздействием, в существенной мере подчинялись законам объемной диффузии, и рассчитал сетку теоретических кривых газовых потерь для изотропной среды с разной геометрией зерна (рис. 4). Если исходить из этих данных, то получается, что температурные газовые фракции из термически ненарушенных образцов должны иметь идентичные отношения $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_\text{K}$ и тем самым определять конкордантные возрастные спектры. Теоретически образцы, испытывающие диффузионную потерю аргона, должны характеризоваться более сложными

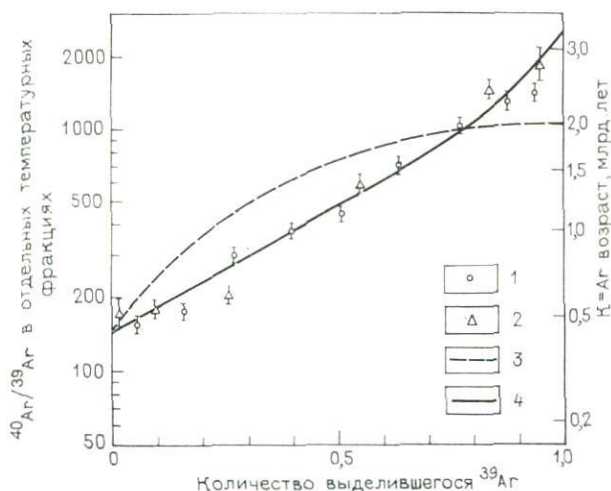


Рис. 5. ^{40}Ar — ^{39}Ar возрасты по температурным фракциям аргона из метеорита Брудерхейм и теоретические спектры потери его в термально нарушенных образцах [19].

Данные по метеориту (90 % доверительный интервал) укладываются на кривую, отвечающую модели диффузионной потери ^{40}Ar рад для случая логнормального распределения сфер.

1 — данная работа; 2 — по данным [16]; 3 — теоретическая кривая для однородных сфер; 4 — теоретическая кривая для логнормального распределения сфер.

Температура выделения, °С	Интенсивность $^{40}\text{Ar}_m$, мВ	Интенсивность $^{39}\text{Ar}_m$, мВ	Интенсивность $^{36}\text{Ar}_m$, мВ
600	2 757,39	78,55	1,016 ± 0,061
750	4 681,77	141,43	0,649 ± 0,032
950	2 128,01	64,01	0,318 ± 0,009
1025	1 853,85	56,72	0,182 ± 0,011
1075	2 227,02	68,69	0,143 ± 0,010
Плавление	2 780,78	87,04	0,161 ± 0,009
С у м м а	16 428,82	496,44	2,469

возрастными спектрами, в которых возрасты по газовым фракциям систематически увеличиваются от низкотемпературных к высокотемпературным фракциям, причем конкретная картина дискордантных спектров будет зависеть от величины диффузионной потери аргона и средней геометрии зерна. Тернер предсказал, что в возрастных спектрах термически нарушенных образцов должны быть запечатлены как время геологического наложенного нагревания (возрасты, определяемые по низкотемпературной части кривой (см. рис. 4), так и истинный возраст закрытия аргоновой системы (эта информация заключена в наиболее высокотемпературных фракциях). При последующем изучении образцов метеоритов были установлены многочисленные конкордантные возрастные спектры типа «плато» [20, 21, 22]. Поскольку возрасты, определяемые конкордантными возрастными спектрами, совпадали с датировками, полученными $\text{Rb}=\text{Sr}$ и $\text{U}=\text{Pb}$ методами, то предположили, что хорошо обоснованные $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ возрасты, полученные по «плато», имеют геологический смысл. После теоретических построений Тернера (рис. 5) было получено много спектров со сложным поведением кажущихся возрастов, а также была подтверждена модель потери аргона путем объемной диффузии.

Если исходить из того что в образцах метеоритов большая часть калия заключена внутри стекла, то становится понятным успешное использование теоретических кривых газовых потерь, построенных Тернером на основе диффузионных потерь в изотропной среде. Следует ожидать, что их применение к термически нарушенным земным породам и минералам должно быть менее успешным, поскольку калий в них большей частью сосредоточен в отдельных участках кристаллической структуры, которые характеризуются различными пороговыми значениями энергии активации диффузии. И действительно, хотя последующие анализы земных образцов подтвердили возможность с по-

загруженного в контейнер в позиции 2В (см. рис. 1)

Аг _{рад} , %	⁴⁰ Аг*/ ³⁹ Аг _К	Всего выделенного ³⁹ Аг, %	Возраст млн. лет
89,11	31,28	15,82	311 ± 5
95,90	31,75	28,49	316 ± 5
95,58	31,78	12,89	316 ± 5
97,09	31,73	11,48	315 ± 5
98,10	31,81	13,84	316 ± 5
98,29	31,40	17,53	312 ± 5
95,96	31,63	100,00	315 ± 5

мощью методики ⁴⁰Аг—³⁹Аг (ступенчатого подъема температуры) разграничить ненарушенные (с конкордантными возрастными спектрами) и нарушенные образцы (с дискордантными возрастными спектрами), при этом отмечается широкая вариация формы дискордантных спектров [4, 5, 6, 12, 14 и др.].

Пример. Концентрат биотита (297 мг) был загружен в позицию 2В в облучаемый контейнер (см. рис. 1). Был выделен аргон в 6 ступеней (образец выдерживался в течение 1 ч на каждой температурной ступени). В табл. 3 приведены интенсивности пиков изотопов аргона и вычисленные возрасты образца (значение $J=0,005741$ характеризует вертикальный размер позиции 2В, см. рис. 2). Эти данные в виде возрастного спектра ⁴⁰Аг/³⁹Аг нанесены на рис. 3. Видно, что этот спектр конкордантный. Это позволяет полагать, что биотит не был термически нарушен, т. е. он не испытал физического или химического воздействия со времени последнего прохождения через пороговую температуру удерживания аргона.

5. ⁴⁰Аг — ³⁹Аг ИЗОХРОННЫЕ ДИАГРАММЫ

При анализе аргона, выделившегося из образца породы или мономинеральной фракции, обычно предполагается, что весь присутствующий ³⁶Аг, за исключением изотопов, возникших по реакции нейтронного облучения, имеет атмосферное происхождение. Это допущение позволяет исключить атмосферную компоненту ⁴⁰Аг из общего количества измеренного ⁴⁰Аг. В случае, если в образце присутствует избыточный аргон, обычный способ вычисления содержания атмосферного ⁴⁰Аг будет некорректным.

Для вычисления ⁴⁰Аг—³⁹Аг возрастов можно использовать корреляционные диаграммы изотопов аргона без определения атмосферных компонент [16, 1, 2, 11]. Эта корреляционная (или изохронная) диаграмма в целом идентична изохроне традиционного К—Аг метода, но строится она на основе данных, полученных по температурным фракциям газов, выделенных из

одного образца. В этом ее заметное преимущество перед К-Аг изохроной, которая базируется на нескольких различных образцах, близких в геологическом отношении и характеризующихся достаточными вариациями содержания К и Аг, позволяющими получить разумный разброс данных.

Общее количество замеренного ^{40}Ag в пределах облученного образца породы или мономинеральной фракции представляет собой сумму изотопов ^{40}Ag , возникших из разных источников, что может быть выражено следующим образом:

$$^{40}\text{Ag}_m = ^{40}\text{Ag}_A + ^{40}\text{Ag}_E + ^{40}\text{Ag}_R + ^{40}\text{Ag}_K + ^{40}\text{Ag}_{\text{Ca}} - ^{40}\text{Ag}_{\text{RM}}, \quad (7)$$

где $^{40}\text{Ag}_m$ — общее количество замеренного ^{40}Ag ; $^{40}\text{Ag}_A$ — атмосферный ^{40}Ag ; $^{40}\text{Ag}_R$ — $^{40}\text{Ag}_{\text{град}}$; $^{40}\text{Ag}_K$ — ^{40}Ag , возникший при нейтронном облучении из К; $^{40}\text{Ag}_{\text{Ca}}$ — ^{40}Ag , возникший при нейтронном облучении из Са, $^{40}\text{Ag}_E$ — избыточный ^{40}Ag ; $^{40}\text{Ag}_{\text{RM}}$ — ^{40}Ag , потерянный в ходе реакции нейтронного облучения.

Аналогичным образом общее количество ^{36}Ag , замеренного в облученном образце, можно выразить с теми же параметрами, что и в уравнении (7):

$$^{36}\text{Ag}_m = ^{36}\text{Ag}_A + ^{36}\text{Ag}_E + ^{36}\text{Ag}_{\text{Ca}} + ^{36}\text{Ag}_{\text{RM}}. \quad (8)$$

Поскольку в ходе реакций нейтронного излучения действительно выносятся пренебрежимо малые количества ^{36}Ag и ^{40}Ag , из рассмотрения можно исключить $^{36}\text{Ag}_{\text{RM}}$ и $^{40}\text{Ag}_{\text{RM}}$. Кроме того, из измеренных количества ^{36}Ag и ^{40}Ag легко внести поправки на изотопы, которые возникли при нейтронном облучении, как это было показано выше. Таким образом, после внесения этих поправок скорректированные количества $^{36}\text{Ag}_C$ и $^{40}\text{Ag}_C$ можно выразить как

$$^{40}\text{Ag}_C = ^{40}\text{Ag}_A + ^{40}\text{Ag}_E + ^{40}\text{Ag}_R; \quad (9)$$

$$^{36}\text{Ag}_C = ^{36}\text{Ag}_A + ^{36}\text{Ag}_E. \quad (10)$$

Обозначив $^{40}\text{Ag}_R/^{39}\text{Ag}_K$ через F, переписываем уравнение (9) в следующей форме:

$$^{40}\text{Ag}_C = ^{40}\text{Ag}_A + ^{40}\text{Ag}_E + F(^{39}\text{Ag}_K). \quad (11)$$

Разделив уравнение (11) на $^{36}\text{Ag}_C$, имеем

$$\frac{^{40}\text{Ag}_C}{^{36}\text{Ag}_C} = \frac{^{40}\text{Ag}_A + ^{40}\text{Ag}_E}{^{36}\text{Ag}_A + ^{36}\text{Ag}_E} + \left(\frac{^{39}\text{Ag}_K}{^{39}\text{Ag}_C} \right) F. \quad (12)$$

Это уравнение прямой линии с углом наклона F и пересечением оси ординат в точке C $(^{40}\text{Ag}_A + ^{40}\text{Ag}_E)/(^{36}\text{Ag}_A + ^{36}\text{Ag}_E)$. Так как наклон линии характеризуется $^{40}\text{Ag}^*/^{39}\text{Ag}_K$, его можно использовать для вычисления возраста t по уравнению (4):

$$t = 1,885 \cdot 10^9 \text{ лет} \cdot \ln(1 + JF). \quad (13)$$

Для расчета возраста изохронным методом определяют отношения $^{40}\text{Ag}_{R+A_E}/^{36}\text{Ag}_{A_E}$ и $^{39}\text{Ag}_K/^{36}\text{Ag}_{A_E}$ для каждой газовой

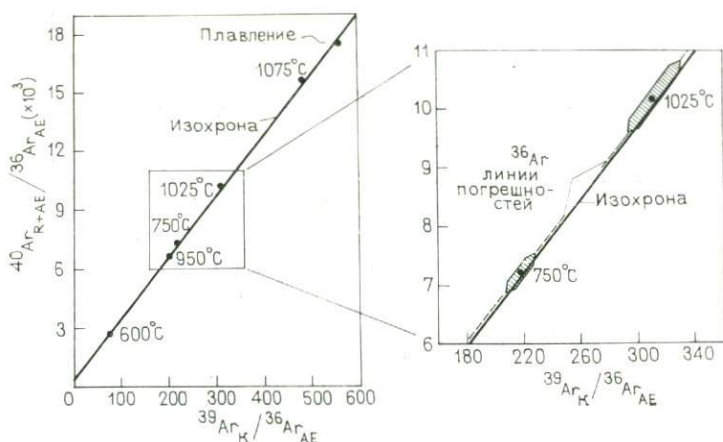


Рис. 6. ^{40}Ar — ^{39}Ar изохронная диаграмма для биотита, загруженного в позицию 2В в контейнере для облучения, показанном на рис. 1 (см. табл. 3 и 4).

Точки ложатся на изохрону с пересечением 325 ± 65 и наклоном 31,54, соответствующим возрасту 314 млн. лет. Справа на увеличенной части диаграммы показано, что корреляция больших погрешностей в изотопных отношениях (в основном за счет неточности измерения ^{36}Ar) вызывает смещение точек по линиям погрешностей ^{36}Ar , наклон которых почти те же, что и изохроны.

фракции при ступенчатом нагреве (избыточный компонент включает весь аргон, кроме радиогенного, атмосферного и возникшего при нейтронном облучении; в идеальной системе он будет равен нулю). Эти отношения наносятся на изохронную диаграмму в координатах $^{40}\text{Ar}_{\text{R+AE}}/^{36}\text{Ar}_{\text{AE}}$ и $^{39}\text{Ar}_{\text{K}}/^{36}\text{Ar}_{\text{AE}}$ (рис. 6).

Уравнение изохроны обычно определяется методом наименьших квадратов; была выведена серия уравнений, которые включают погрешности по обеим осям, как в Rb-Sr методе. Однако для $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ изохрон наиболее удобным оказался метод Йорка (1966 г.), поскольку он позволяет произвести корреляцию погрешностей. Это важный момент, так как измеренное количество ^{36}Ar , как правило, гораздо меньше, чем ^{40}Ar или ^{39}Ar , и при его анализе обычно получаются довольно большие погрешности. Последние ведут к погрешностям отношений на графике обычно от 10 до 15 %, хотя количества ^{40}Ar и ^{39}Ar можно мерить с точностью до 0,5 %. Таким образом, погрешности нанесенных на график отношений связаны сильной положительной корреляцией и ведут к смещению точек по линии погрешностей ^{36}Ar , которая проходит через начало координат (см. рис. 6). Поскольку точка пересечения изохроны с осью ординат близка к нулю (по отношению к типичной величине нанесенных значений), линии погрешностей обычно субпараллельны этой изохроне. В результате большая погрешность в измерении содержания ^{36}Ar смещает точки по изохроне и оказывает минимальное влияние на ее наклон (см. рис. 6).

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ аналитические данные для биотита, загруженного в облучаемый контейнер в позиции 2В (см. рис. 1)

Температура выделения, °С	$^{40}\text{Ar}_{\text{R+AE}} / ^{39}\text{Ar}_{\text{AE}}$	$^{39}\text{Ar}_{\text{K}} / ^{39}\text{Ar}_{\text{AE}}$
600	2 714 ± 174	77 ± 5
750	7 213 ± 374	218 ± 11
950	6 692 ± 195	201 ± 6
1025	10 185 ± 655	312 ± 20
1075	15 574 ± 1171	480 ± 36
Плавление	17 272 ± 1023	541 ± 82

Пример. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ аналитические данные для биотита, загруженного в позицию 2В (см. рис. 1), приведены в табл. 3, а возрастные спектры представлены на рис. 3. Эти данные взяты для построения изохроны $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (см. рис. 6). Изотопные отношения, определенные по аналитическим данным, приведены в табл. 4 (расхождения в величине отношений связаны с погрешностью измерения ^{39}Ar , указанной в табл. 3). Изохрона, определяемая этими данными, имеет наклон 31,54 и пересечение в точке 325 ± 65 . Это соответствует изохронному возрасту в 314 млн. лет.

$$t = 1,885 \cdot 10^9 \text{ лет} \cdot \ln [1 + (0,005741) (31,54)] = 314 \text{ млн. лет.}$$

6. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ^{40}Ar — ^{39}Ar МЕТОДА ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ СОБЫТИЙ В ОРОГЕННЫХ ОБЛАСТЯХ

Вероятно, наиболее обещающая перспектива использования ^{40}Ar — ^{39}Ar метода заключается в возможности различить образцы, которые регистрируют возрасты охлаждения аргонной системы (с конкордантными возрастными спектрами), и образцы, которые потеряли часть аргона при нагревании в естественных условиях (с дискордантными возрастными спектрами). В связи с такими возможностями этот метод применяется, в частности, для датирования события в орогенных областях, где локально проявляется сложная метаморфическая история. Он был использован для определения возраста пород на нескольких участках Аппалачского орогена с целью установления локальной хронологии событий [5, 6, 7, 10, 9]. Ниже приведены некоторые результаты применения ^{40}Ar — ^{39}Ar метода.

6.1. ^{40}Ar — ^{39}Ar возрасты, полученные по повторнометаморфизованным породам фундамента

Далмейер [5] провел исследование западной и центральной частей тектонической провинции Блу-Ридж (рис. 7), где в сегменте аппалачского докембрийского фундамента (гнейсы гренвильского возраста) последовательно проявились процессы регрессивного метаморфизма ордовикского (таконского) возраста (рис. 8). Были предприняты попытки оценить специфику рас-

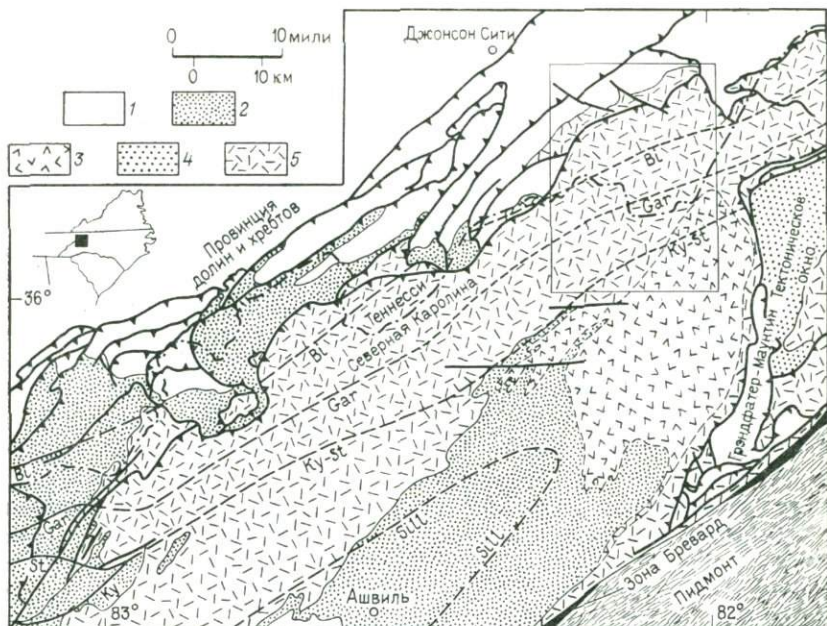


Рис. 7. Схема геологического строения центральной части тектонической провинции Блу-Ридж на востоке шт. Теннесси и западе Северной Каролины [5]. Показаны изограды палеозойского метаморфизма.

Главные подразделения образований провинции Блу-Ридж: 1 — палеозой; 2 — серия Окоп; 3 — серия Спрюз-Пайн; 4 — формация Грэндфатер-Маунтин; 5 — гренвилльский комплекс фундамента.

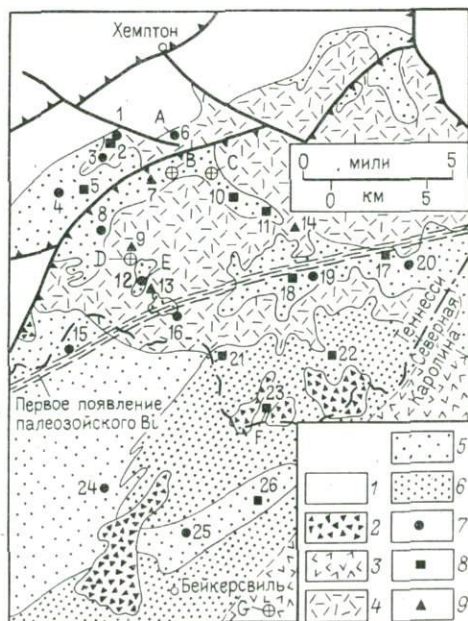


Рис. 8. Схема геологического строения исследованной части провинции Блу-Ридж [5].

Показаны местоположение образцов, зона первого появления палеозойского биотита в регрессивно измененных породах фундамента. 1 — палеозой; 2 — габбро Бейкерсвилль; 3 — серия Спрюз-Пайн; 4 — гренвилльские породы; 5 — гранито-гнейсы Бич; 6 — гнейсы Роан; 7 — В1; 8 — Нг; 9 — В1+Нг.

пределения дискордантных возрастов, которые характеризуют термально нарушенные биотит и роговую обманку.

На северо-западе района в породах фундамента петрографически обнаруживаются слабые регрессивные изменения. Биотит развит в виде оранжевых, обычно субгедральных пластин, которые проявляют лишь слабую хлоритизацию вдоль границ некоторых зерен (см. рис. 8; образцы 1, 3, 4 и 6). Здесь роговая обманка развита в виде неизменных, без включений, субгедральных зерен (образцы 2, 5 и 7). По направлению на юго-восток биотит постепенно светлеет, но заметные изменения проявлены ограниченно. Анализированные биотиты, отобранные на этом участке (образцы 8 и 9), характеризуются лишь слабой периферийной хлоритизацией, а по тонкозернистым фракциям можно получить чистые концентраты. Роговые обманки на этом участке не изменены (образцы 9—11). Регрессивные изменения биотита становятся постепенно все более заметными по направлению на юго-восток, и вдоль спайности зерен биотита развиваются тонкозернистые слюдистые агрегаты хлорита и серицита. Концентраты из этой зоны (образцы 12—15) показывают значительные изменения этого типа. Роговая обманка района тоже начинает обнаруживать хлоритизацию по краям, тогда как более тонкозернистые фракции характеризуются незначительным ее развитием (образцы 13 и 14).

Регрессивные изменения биотита становятся более выраженными на юго-востоке района, где по биотиту образуются псевдоморфозы хлорита и серицита, полностью его замещающие. В итоге к этому агрегату добавляется чрезвычайно тонкозернистая, зеленовато-черная и отличная по химизму генерация биотита. Эта зона первого появления новообразованного биотита показана на рис. 8. Образцы биотитов 16, 19 и 20 — первые из полученных незагрязненных концентратов новообразованного биотита. Эта новая генерация биотита на юго-востоке от изограды биотита становится более грубозернистой (образцы 24 и 25).

На расстоянии 2 км к юго-востоку от места первого появления новообразованного биотита в роговой обманке не наблюдается сильных регрессивных изменений. Вблизи изограды биотита (образцы 17, 18 и 21) проявляется более обширная хлоритизация вдоль границ зерен. Тем не менее из этих образцов удалось получить чистые концентраты. К юго-востоку от изограды биотита аналогичное изменение начинает проявляться вдоль спайности роговой обманки, что не позволяет получить чистые концентраты. Этот участок обширного изменения роговой обманки к юго-востоку сменяется зоной появления новой генерации роговой обманки с характерными оптическими параметрами и химизмом. Были изучены три образца (22, 23 и 26) этой новой фазы роговой обманки.

По всем биотитам, анализировавшимся ^{40}Ar — ^{39}Ar методом, полученные данные представлены в виде спектров возрастов

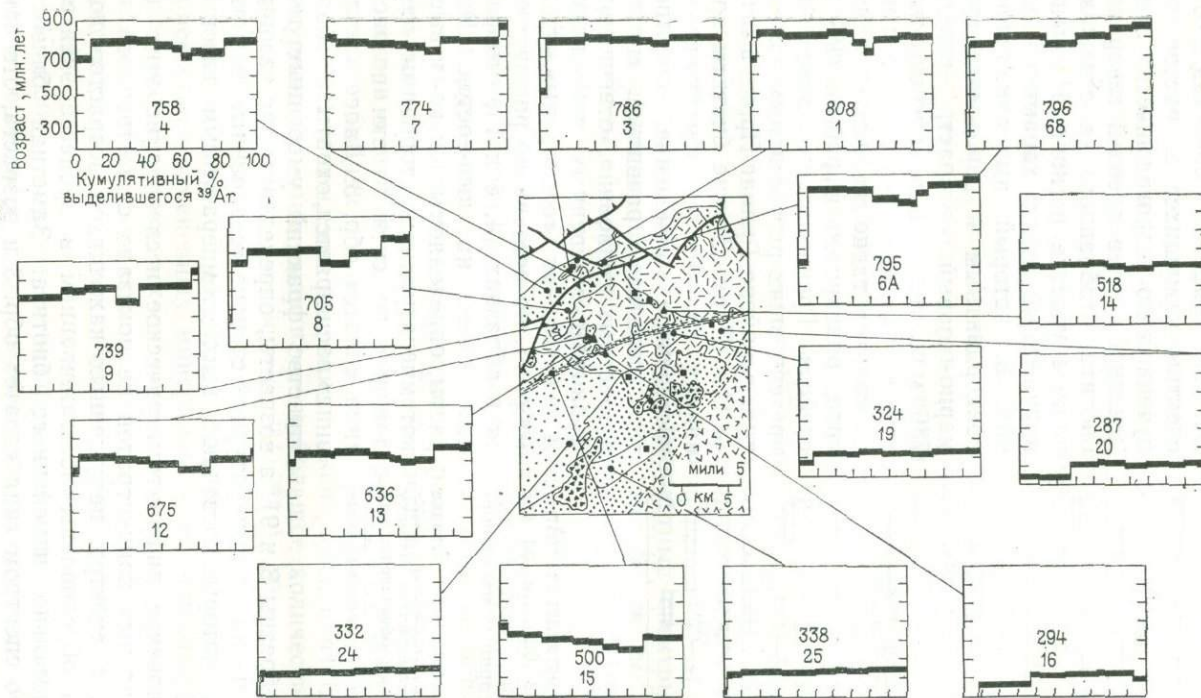


Рис. 9. $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ возрастные спектры биотита из гнейсов фундамента западной и центральной частей провинции Блу-Ридж, проявляющих разную степень регрессивного изменения [5].

Все графики имеют координаты, показанные в левом верхнем углу. Погрешность определения показана шириной масштабной полоски. Для каждого спектра приведены суммарно-газовые возрасты (в млн. лет).

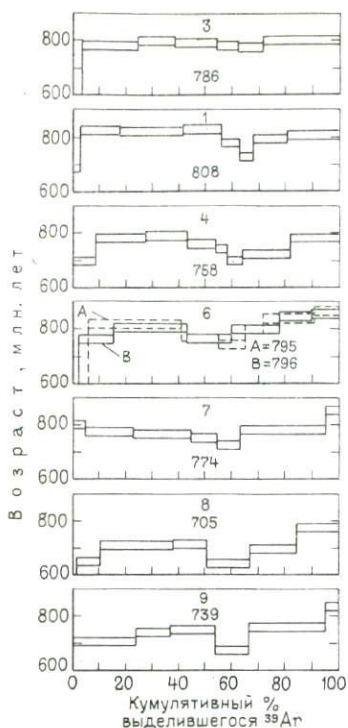


Рис. 10. Сопоставление ^{40}Ar — ^{39}Ar спектров биотита из северо-западной части изученной территории провинции Блу-Ридж.

Спектры приведены в порядке возрастания интенсивности палеозойского метаморфизма (сверху вниз). Условные обозначения те же, что и на рис. 9. Для каждого спектра даны суммарно-газовые возрасты (в млн. лет).

температур (образцы 8 и 9), а возрасты, определенные по газовым фракциям на низкотемпературной стороне «седловины», заметно ниже тех, которые отвечают высокотемпературным газовым фракциям.

Рентгеновское дифрактометрическое исследование этих девяти биотитовых концентратов не показало существенного загрязнения, а спектры нарушенных кажущихся возрастов должны быть обусловлены обезгаживанием в процессе эксперимента термально измененного биотита. Заметная близость возраста со спектром типа «плато» обр. 3 и возраста, отвечающего низко- и высокотемпературным сторонам «седловины», к таковому для биотита из Ридинг-Пронг позволяет сделать вывод о том, что эти биотиты находились в сходных условиях

(рис. 9). Номера проб (с 1 по 26) в целом соответствуют возрастанию степени палеозойского метаморфизма. На рис. 10 сопоставляются спектры кажущихся возрастов, полученных по петрографически неизменной, более древней генерации биотита, отобранного на северо-западном участке региона. Наименее нарушенный спектр характерен для обр. 3, который выглядит почти конкордантным и определяет суммарно-газовый возраст, равный 786 млн. лет. Примечательно, что этот возраст и форма спектра в виде «плато» такие же, как и у биотита, описанного в работе [10] из гнейсов Гренвильского пояса, не претерпевших регрессивных изменений, в районе Ридинг-Пронг в штате Нью-Йорк. Другие биотиты провинции Блу-Ридж обнаруживают постепенное изменение спектров типа «плато» с развитием «низко-возрастных седловин», отвечающих фракциям умеренных температур. В начале эти «седловины» узкие (обр. 1), но постепенно расширяются в образцах (4, 6 и 7), отобранных далее на юго-восток. Возрасты, определяемые низко- и высокотемпературными сторонами «седловины» по сути близки возрасту типа «плато» обр. 3. Далее «седловина» расширяется, охватывая большинство фракций умеренных тем-

постгренильского охлаждения. Постепенное изменение формы спектров типа «плато» для образцов далее на юго-востоке согласуется с возрастанием степени палеозойского метаморфизма, и спектры типа «седловин», вероятно, отражают наложенные палеозойских термальных процессов на гренильские биотиты. Однако выявляемые нарушенные спектры имеют не ту форму, которую можно было бы ожидать в случае, если бы в ходе геологического прогрева имела место потеря $\text{Ar}_{\text{град}}$ путем простой объемной диффузии (см. рис. 4).

Биотиты из юго-восточной части изученной территории, отличающиеся по химизму, показывают значительно более молодые возрасты (см. рис. 9), суммарногазовые возрасты 328—287 млн. лет и обычно характеризуются ненарушенными спектрами датировок по температурным фракциям. Этот диапазон суммарно-газовых возрастов близок к интервалу возрастов биотита из перекристаллизованных пород фундамента провинции Блу-Ридж в других районах южных Аппалачей, и они интерпретируются как время закрытия аргоновой системы после метаморфического события 480 млн. лет назад. Суммарно-газовые возрасты образцов 12—15 из переходной зоны, показанной на рис. 8, являются промежуточными между возрастными биотитов палеозойских биотитов и возрастными нарушенных гренильских биотитов (675—500 млн. лет). Возрастные спектры этих образцов существенно варьируют (см. рис. 9), но поскольку все концентраты обнаруживают некоторую примесь измененных минералов, смысл этих спектров не ясен.

На рис. 11 представлены все возрастные спектры, полученные для роговых обманок. Образцы из северо-западной части изученной территории показывают спектры кажущихся возрастов, нарушенные в разной степени. Некоторые образцы дают аномально высокие кажущиеся возрасты по низкотемпературным фракциям (образцы 2 и 7). Аналогичная картина была описана при изучении термально ненарушенной метаморфической роговой обманки из других районов [6, 7], и это, по-видимому, обусловлено тем, что в процессе эксперимента из низкотемпературных фракций выделилось небольшое количество избыточного аргона (с неатмосферным $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$). Интересно отметить, что в настоящей работе другие спектры кажущихся возрастов роговой обманки более древней генерации не обнаруживают присутствия измененных минералов и все показывают частичную потерю аргона в ходе палеозойского нагревания. Это позволяет считать, что если избыточный аргон первоначально и присутствовал, то улетучился во время геологического нагревания.

Для обр. 2 характерен ненарушенный спектр кажущихся возрастов, если не считать аномального кажущегося возраста по низкотемпературной газовой фракции. Суммарно-газовый возраст составляет 1003 млн. лет. Хотя близкие суммарно-газовые возрасты показывают образцы 5, 7, 9, 10 и 13 (1059—956 млн.

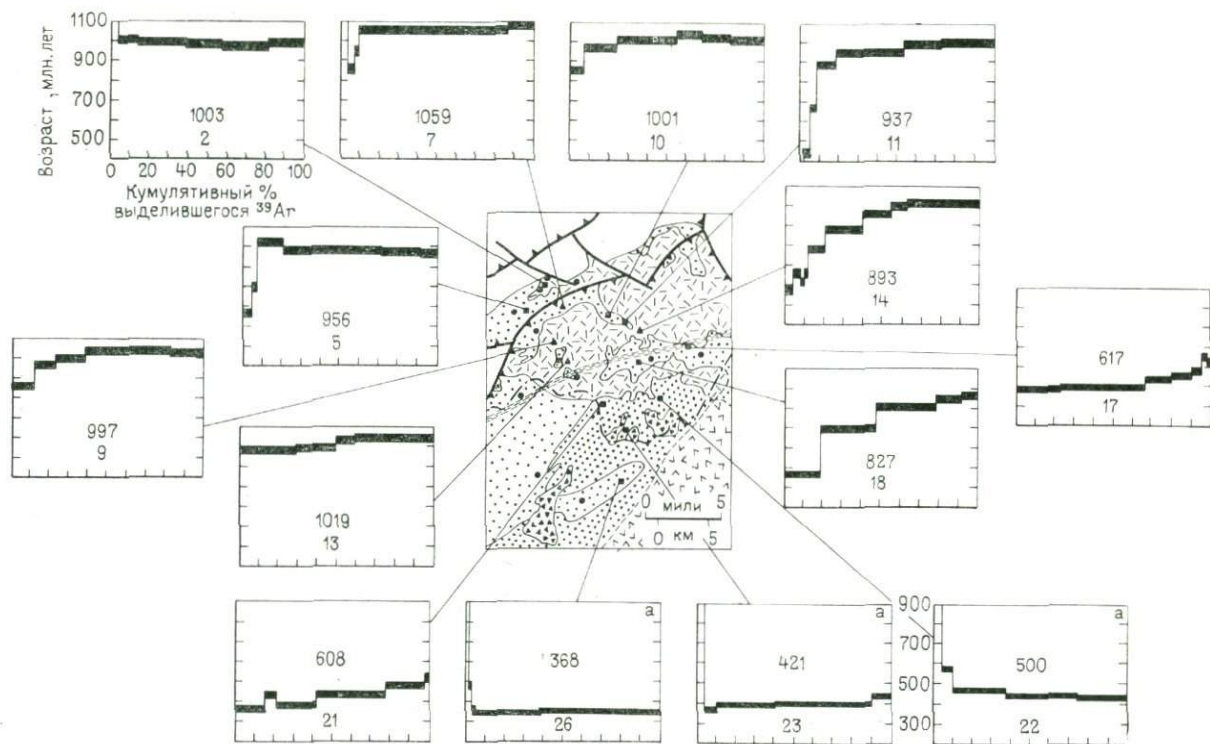


Рис. 11. ^{40}Ar — ^{39}Ar возрастные спектры роговой обманки из гнейсов фундамента в западной и центральной частях провинции Блу-Ридж, проявляющих разную степень регрессивного изменения [5].

Все спектры, за исключением трех (справа внизу), имеют единую шкалу координат (левый верхний угол). Погрешность определения показана шириной масштабной полоски. Для каждого спектра приведен суммарно-газовый возраст (в млн. лет).

лет), все спектры возрастов по газовой фракции в той или иной степени нарушены.

Как и в случае биотита из этого региона, интенсивность изменений возрастных спектров роговой обманки возрастает на юго-восток, указывая на проявление термальных наложенных процессов палеозойского времени. Постепенное изменение формы спектров заметно отличается от фиксируемого для биотита и примерно соответствует модели диффузионной потери аргона. Возрасты, отвечающие газовым фракциям, постепенно удревняются от низко- к высокотемпературным фракциям (см. рис. 4). Вначале только самые низкотемпературные фракции показывают молодые возрасты (образцы 7, 9—11, 13), а по значительной части спектров отмечаются возрасты около 1000 млн. лет (как и в случае обр. 2). В образцах 14 и 18 обнаруживаются более обширные потери аргона, и только наиболее высокотемпературные фракции показывают датировки около 1000 млн. лет. В итоге можно предположить, что температуры метаморфизма в палеозое были достаточно высокими и вели к диффузионной потере роговыми обманками большей части $Ar_{рад}$, поскольку в образцах 17 и 21 возраст в 1000 млн. лет не отмечается даже для наиболее высокотемпературных газовых фракций.

Хотя модель диффузионной потери аргона в ходе палеозойского прогресса подтверждается нарушенными спектрами кажущихся возрастов, точное время его проявления установить не удастся. Согласно теоретическим построениям Тернера [19] (см. рис. 4), для спектров диффузионных потерь возрасты по низкотемпературным газовым фракциям наиболее нарушенных образцов должны примерно отмечать время частичной потери аргона. В данном случае этот возраст составляет 600—550 млн. лет (см. образцы 14, 17, 18 и 21). Он древнее полученных ранее значений истинного возраста метаморфизма пород провинции Блу-Ридж и противоречит геологическим критериям, поскольку нижнеордовикские породы испытали воздействие этих процессов. Теоретические спектры газовых потерь по Тернеру были рассчитаны на основании моделей потери аргона изотропным веществом. Принимая во внимание возможные вариации энергии активации аргона, занимающего определенные позиции в роговой обманке, нельзя считать неожиданным тот факт, что в палеозойское время при прогреве данной территории не произошло полной перестройки всех этих позиций. Вероятнее всего, для полного омоложения роговой обманки была необходима окончательная ее перекристаллизация.

Новая генерация роговой обманки, развившаяся на юго-восточном участке изученной территории (образцы 22, 23 и 26), проявляет в целом ненарушенные возрастные спектры. Хотя их суммарно-газовые возрасты и различаются (460, 400 и 355 млн. лет), но они древнее биотитовых датировок, фиксируемых по форме типа «плато» в пределах указанной территории. По дан-

ным многих исследователей известно, что роговые обманки удерживают аргон при более высоких температурах, чем биотиты, и, по-видимому, после метаморфического события 480 млн. лет назад в провинции Блу-Ридж роговая обманка ранее, чем биотит, стала закрытой системой по отношению к непрерывной потере аргона, а потому она дает более древние возрасты. Возрасты, отвечающие форме спектров типа «плато», полученные по трем образцам роговой обманки, уменьшаются по направлению на юго-восток — в том же направлении, в котором возрастает степень палеозойского метаморфизма. Таким образом, разные суммарно-газовые возрасты по роговой обманке могут отражать диахронное послеметаморфическое охлаждение как результат разных исходных условий палеозойского метаморфизма.

6.2. ^{40}Ar — ^{39}Ar возрасты минералов в районе Внутреннего Пидмонта (шт. Джорджия, США)

В южной части аппалачского орогена выделяется несколько тектоно-метаморфических поясов, каждый из которых характеризуется спецификой преобладающего литологического состава

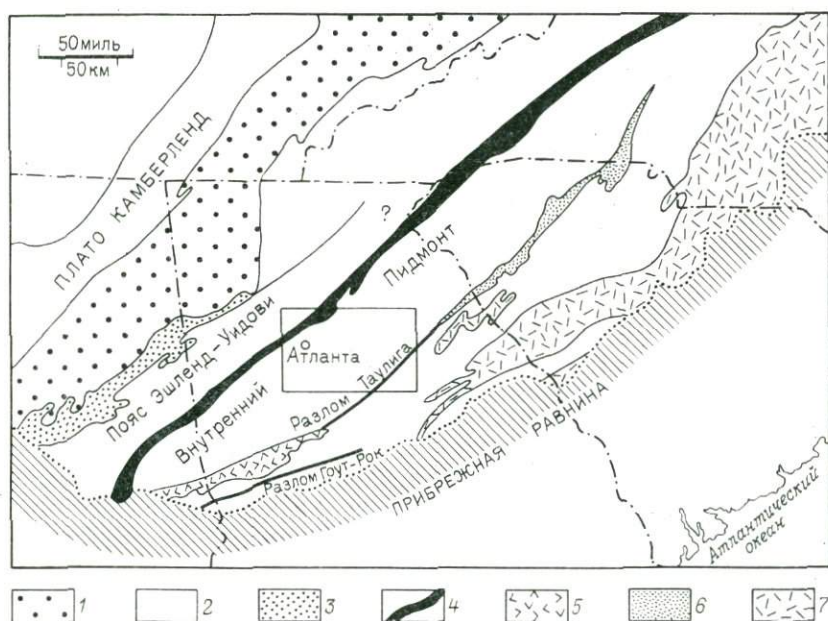


Рис. 12. Региональные тектоно-метаморфические пояса в пределах южных Аппалачей [8].

Выделена область, изученная ^{40}Ar — ^{39}Ar методом (показана на рис. 14).
 1 — провинция Долин и Хребтов; 2 — провинция Блу-Ридж; 3 — пояс Талладега; 4 — зона Бревард; 5 — пояс Пайн-Маунтин; 6 — пояс Кингз-Маунтин; 7 — пояс Шарлотт.

ород, степени метаморфизма, структурной истории и физико-географических условий (рис. 12). Метаморфическая история кристаллических пород в южной части аппалачского Пидмонта долгое время оставалась неясной. Калп и Экельман [13] первыми предприняли попытку с помощью региональных геохронологических исследований установить масштаб и время проявления палеозойских термальных событий на этой территории по екогносцировочным определениям возраста слюды К-Аг и b-Sr методами. Хотя эти возрасты показали значительный азброс от 350 до 250 млн. лет, их распределение подчиняется целому региональному контролю, при этом молодые возрасты приурочены к узкому поясу северо-восточного простирания, протягивающемуся через штаты Джорджия и Сев. и Юж. Каролина (рис. 13). Возрасты слюды систематически увеличиваются в сторону от этого пояса к области, характеризующейся атировками 350 млн. лет. Калп и Экельман трактовали такое региональное распределение возрастов слюды как результат про-

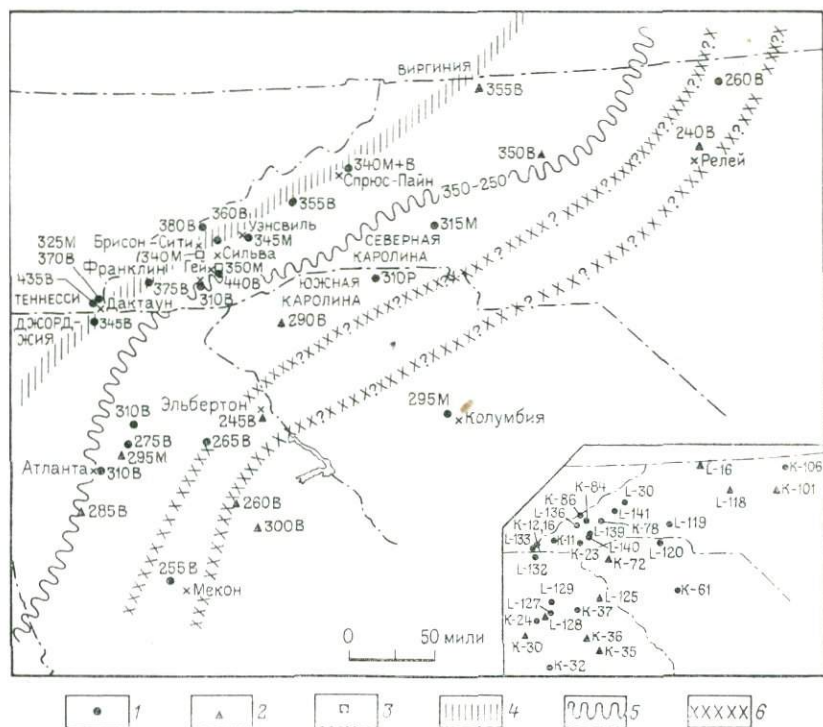


рис. 13. Геохронологические провинции южных Аппалачей [13]. Осевая зона возрастом 250 млн. лет рассматривается Калпом и Экельманном как зона регионального палеозойского метаморфизма, наложенного на породы, метаморфизованные 350 млн. лет назад.
 — гранит; 2 — метаморфические породы; 3 — пегматит; 4 — граница 350–850 млн. лет; — граница 350–250 млн. лет; 6 — осевой пояс 250 млн. лет.

явления нескольких наложенных метаморфических событий палеозойского времени. Они предположили, что образования большей части южного Пидмонта Аппалачей подверглись обширной метаморфической перекристаллизации 350 млн. лет назад, но в пределах геохронологической провинции с возрастом 250 млн. лет позднепалеозойский региональный метаморфизм полностью «переставил часы» в слюдах. Вне этой зоны, как они полагают, возрасты слюд позднепалеозойским термальным событием были изменены в разной степени и тем самым вызвали наблюдаемое систематическое возрастание датировок по слюдам от 250 до 350 млн. лет.

Со времени этих первых работ в южной части Аппалачского Пидмонта было проведено значительное число полевых исследований, которыми почти не было выявлено следов позднепалеозойской орогенической активности. Более того, было установлено, что систематические региональные вариации K-Ar и Rb-Sr минеральных возрастов могли быть вызваны дифференциальным охлаждением, что в результате привело к диахронному удерживанию мобильных радиогенных элементов, которое последовало за метаморфическим событием. В связи с чем геологическое значение пояса с возрастом 250 млн. лет в пределах южной части Аппалачского Пидмонта ставится под вопрос.

Поскольку датирование ^{40}Ar - ^{39}Ar методом по отдельным температурным фракциям позволяет различить K-Ar возрасты закрытия аргоновой системы (охлаждения) и нарушенные K-Ar возрасты, которые, по-видимому, характерны для областей, частично затронутых наложенными термальными процессами, он предоставляет возможность оценить значение южно-аппалачского пояса с возрастом 250 млн. лет. С этой целью Далмейер [8] использовал этот метод для изучения вариаций возрастов биотита и роговой обманки по профилю вкрест провинции с возрастом 250 млн. лет — в пределах Внутреннего Пидмонта и шт. Джорджия (рис. 14). Большая часть изученной площади сложена мигматитовыми мусковит-биотитовыми кварц-полевошпатовыми гнейсами и гранито-гнейсами. Местами развиты амфиболиты. Отмечается общее возрастание степени мигматизации в юго-восточном направлении, что, вероятно, связано с общим увеличением степени метаморфизма (см. рис. 14; кианит развит в соответствующих минеральных ассоциациях на северо-западе, силлиманит — на юго-востоке).

^{40}Ar - ^{39}Ar возрастные спектры биотита и роговой обманки, отобранных по профилю, показаны на рис. 15 и 16. Все спектры ненарушенные (конкордантные), а потому они не согласуются с предложенной интерпретацией пояса с возрастом 250 млн. лет как зоны с отчетливым проявлением позднепалеозойского регионального метаморфизма. Вместо этого можно предположить, что ненарушенные спектры наряду с закономерным распределением суммарно-газовых возрастов (более древние датировки

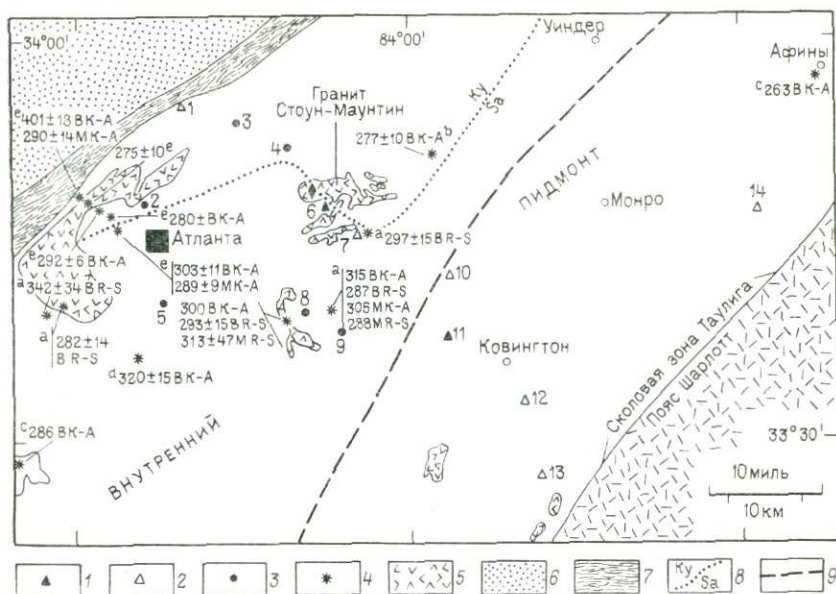


Рис. 14. Схема геологического строения участка Внутреннего Пидмонта (шт. Джорджия), изученного ^{40}Ar — ^{39}Ar методом [8].

Западная граница пояса с возрастом 250 млн. лет (по слюдам) определяется положением «горячего пояса», выделенного Херстом. 1 — Нг; 2 — Вг; 3 — Нг+Вг; 4 — опубликованные данные; 5 — гранитные плутоны; 6 — пояс Эшленд-Уидови; 7 — зона дробления Бревард; 8 — граница кванцита, силлиманита; 9 — западная граница «горячего пояса» Херста.

отмечаются для всех минеральных фаз на северо-западе) в совокупности показывают, что все возрасты можно рассматривать как отражение времени охлаждения, закрытия аргоновой системы. В пользу такой интерпретации говорит полное отсутствие регрессивных минеральных ассоциаций в образцах, проанализированных в рамках этих исследований. Поскольку древние возрасты получены и по биотиту, и по роговой обманке из северо-западной части внутреннего Пидмонта шт. Джорджия, это заставляет предполагать, что после метаморфизма породы данного региона ранее, чем на юго-востоке, охладились до температур ниже температуры закрытия аргоновой системы. Северо-западная окраина Внутреннего Пидмонта, по-видимому, действительно, характеризовалась условиями метаморфизма более низкой степени, и вероятно, что диахронное послеметаморфическое охлаждение частично обусловлено исходными различиями в режиме проявления пика метаморфизма. Однако это вовсе не должно означать, что подобные условия в корне различались вдоль изученного профиля, и маловероятно, что широкие вариации ^{40}Ar — ^{39}Ar суммарно-газовых датировок (317—236 млн. лет) в целом были вызваны лишь наличием градиента температур метаморфизма в направлении с северо-запада на

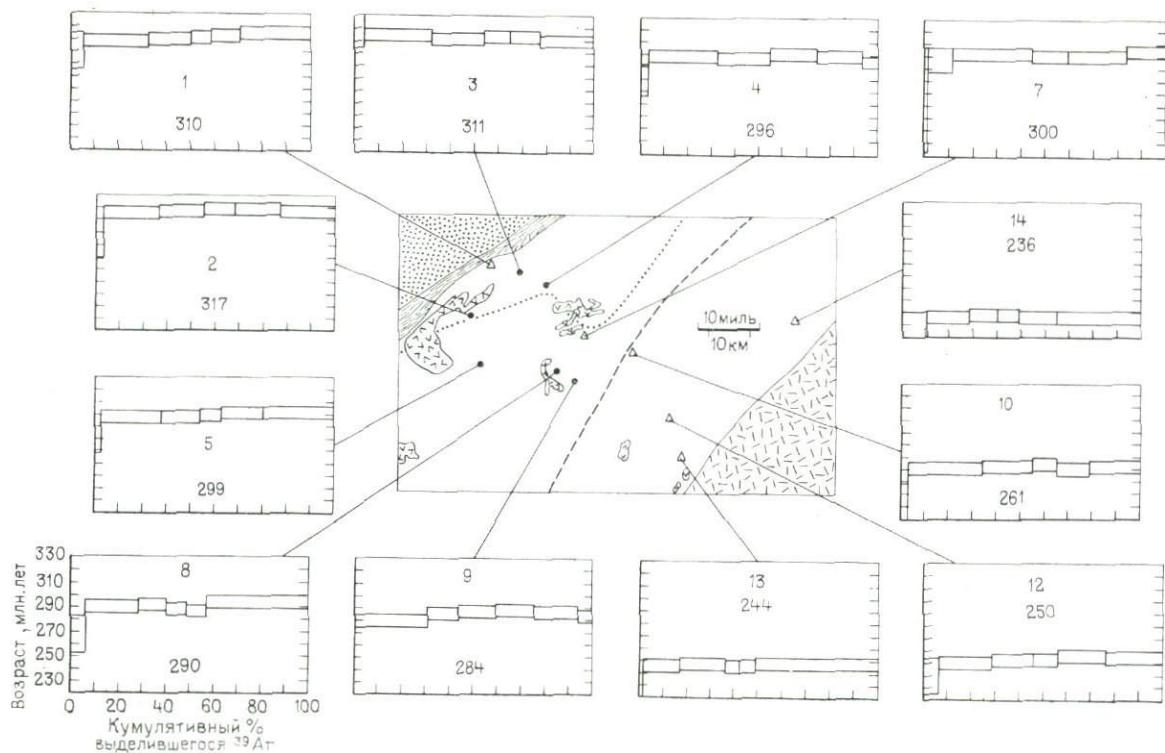


Рис. 15. $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ возрастные спектры биотитов из Внутреннего Пидмонта (шт. Джорджия) [8].

Погрешность определения показана шириной масштабной полоски. Все спектры имеют единую шкалу координат, данную в левом нижнем углу. Для каждого спектра приведены суммарно-газовые возрасты (в млн. лет).

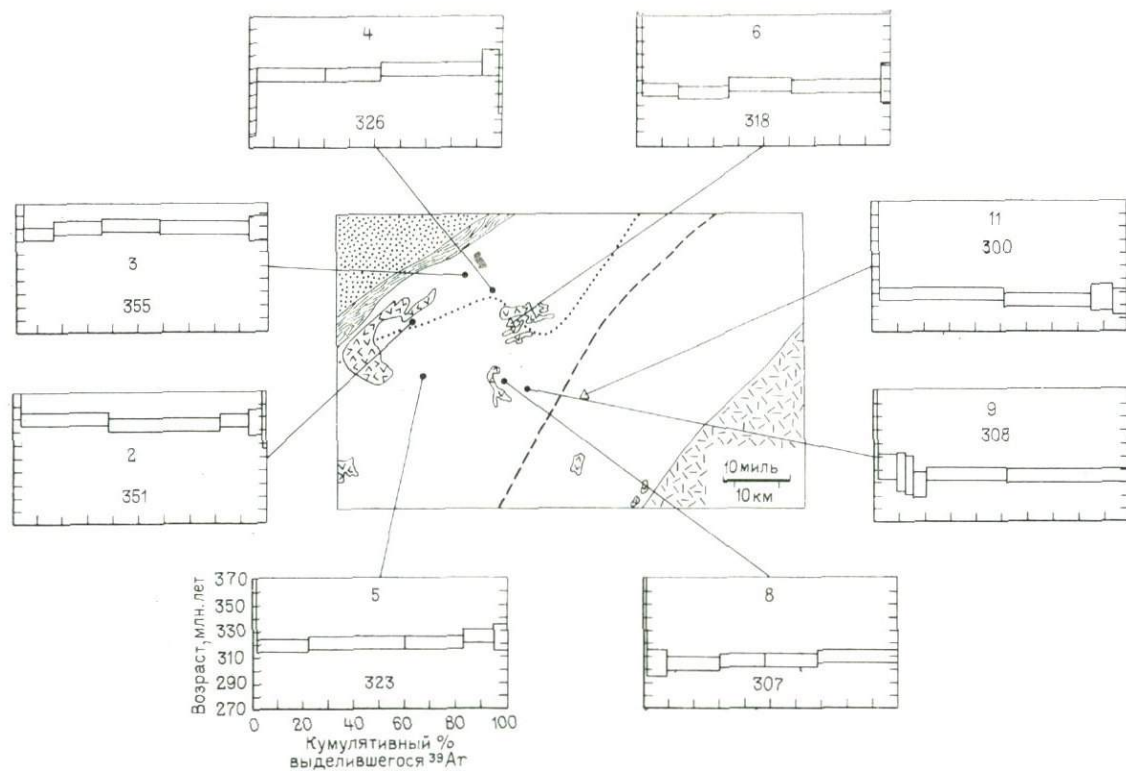


Рис. 16. ^{40}Ar — ^{39}Ar возрастные спектры роговой обманки из Внутреннего Пидмонта [8]. См. подпись к рис. 15.

юго-восток. Таким образом, представляется, что в этом направлении имели место вариации в послеметаморфических скоростях охлаждения и (или) поднятия. Рассмотрение имеющихся датировок метаморфических и плутонических событий, полученных Rb-Sr методом, позволило провести документацию позднепалеозойской и раннемезозойской тектоно-термальной истории Внутреннего Пидмонта и показало, что его быстрое поднятие как мобильного ядра орогена явилось главным тектоническим механизмом в ходе позднепалеозойской истории Аппалачского орогена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berger G. W., York D. Precision of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 9, 39—44 (1970).
2. Brereton N. R. Corrections for interfering isotopes in the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 8, 427—433 (1970).
3. Brereton N. R. A reappraisal of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stepwise degassing technique. *R. Astr. Soc. Geophys. J.* 27, 449—478 (1972).
4. Dallmeyer R. D. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ incremental release ages of biotite and hornblende from pre-Kenoran gneisses between the Matagami-Chibougamau and Frotet-Troilus greenstone belts, Quebec. *Can. J. Earth Sci.* 11, 1586—1593 (1974).
5. Dallmeyer R. D. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of biotite and hornblende from a progressively remetamorphosed basement terrane: Their bearing on interpretation of release spectra. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1655—1669 (1975a).
6. Dallmeyer R. D. Incremental $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of biotite and hornblende from retrograded basement gneisses of the southern Blue Ridge: Their bearing on the age of Paleozoic metamorphism. *Am. J. Sci.* 275, 444—460, (1975b).
7. Dallmeyer R. D. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ release spectra of biotite and hornblende from the Cortlandt and Rosetown plutons, New York, and their regional implications. *J. Geol.* 83, 629—643 (1975c).
8. Dallmeyer R. D. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ incremental-release ages of hornblende and biotite across the Georgia Inner Piedmont: Their bearing on Late Paleozoic-Early Mesozoic tectonothermal history. *Am. J. Sci.* 278, 214—238 (1978).
9. Dallmeyer R. D., Sutter J. F. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ incremental-release ages of biotite and hornblende from variably retrograded basement gneisses of the northeasternmost Reading Prong, New York: Their bearing on Early Paleozoic metamorphic history. *Am. J. Sci.* 276, 731—747 (1976).
10. Dallmeyer R. D., Sutter J. F., Baker D. J. Incremental $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of biotite and hornblende from the northeastern Reading Prong. Their bearing on Late Proterozoic thermal and tectonic history. *Geol. Soc. Am. Bull.* 86, 1435—1543 (1975).
11. Dalrymple G. B., Lanphere M. A. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra of some undisturbed terrestrial samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 715—738 (1974).
12. Fitch J. G., Miller J. A., Mitchell J. G. A new approach to radio-isotopic dating in orogenic belts. In: *Time and Place in Orogeny*. Kent, P. E., Satherthwaite G. E., Spencer A. M. (eds.). *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 3, 1969, pp. 157—195.
13. Kulp J. L., Eckelmann F. D. Potassium-Argon Isotopic Ages on Micas from the southern Appalachians. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 91, 408—419 (1960).
14. Lanphere M. A., Dalrymple G. B. A test of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum technique on some terrestrial materials. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 12, 359—372 (1971).
15. Merrihue C. Trace element determinations and potassium-argon dating by mass spectroscopy of neutron-irradiated samples (abst.). *Trans. Am. Geophys. Univ.* 46, 125 (1965).

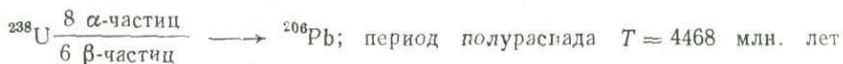
16. *Merrihue C., Turner G.* Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. *J. Geophys. Res.* 71, 2852—2857 (1966).
17. *Mitchell J. G.* The argon-40/argon-39 method for potassium-argon age determination. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 781—790 (1968).
18. *Sigurgeirsson T.* Dating recent basalt by the potassium-argon method. *Rep. Phys. Lab. Univ. Iceland*, 9 p. (1962).
19. *Turner G.* The Distribution of Potassium and Argon in Chondrites. In: *Origin and Distribution of the Elements*. Ahrens, L. H. (ed.). London: Pergamon Press, 1968, pp. 387—398.
20. *Turner G.* Thermal histories of meteorites by the $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$ method. In: *Meteorite Research*. Millman, P. M. (ed.). Reidel, 1969, pp. 407—417.
21. *Turner G.* Argon-40/argon-39 dating of lunar rock samples. *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl.* 1, Vol. 2, 1665—1684 (1970a).
22. *Turner G.* Thermal histories of meteorites. In: *Paleogeophysics*, Runcorn, S. K. (ed.). New York: Academic Press, 1970b, pp. 491—502.
23. *Turner G.* $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ age determination of lunar rock 12013. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 9, 177—180 (1970c).
24. *Turner G.* $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages from the lunar maria. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 11, 169—191 (1971).

Д. ГЕБАУЭР, М. ГРЮНЕНФЕЛЬДЕР

U-Th-Pb датирование минералов

1. СХЕМЫ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА УРАНА И ТОРИЯ

Природный уран состоит из двух радиоактивных материнских изотопов ^{238}U и ^{235}U , период полураспада которых укладывается в рамки геологической шкалы. За пределы геологической шкалы выходит период полураспада ^{232}Th — единственного долгоживущего природного изотопа тория.



Естественный радиоактивный распад этих трех материнских изотопов позволяет выполнить три независимых определения возраста. Число атомов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb , которые аккумулируются за время t выражается через современное число атомов

$$^{206}\text{Pb} = ^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238}t} - 1); \quad (1)$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235}t} - 1); \quad (2)$$

$$^{208}\text{Pb} = ^{232}\text{Th} (e^{\lambda_{232}t} - 1), \quad (3)$$

где λ_8 , λ_5 и λ_2 константы радиоактивного распада соответственно для ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th [53, 42].

Кроме того, из данных изотопного анализа одного лишь свинца, т. е. из $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, можно получить значение так называемого Pb-Pb возраста. В приведенное отношение, так же как и в величину общего содержания $\text{Pb}_{\text{рад}}$, обычно следует внести поправку на обыкновенный, т. е. нерадиогенный свинец, с массовыми числами 204, 206, 207 и 208. Нерадиогенный свинец мог быть вовлечен в анализируемый минерал во время кристаллизации и (или) перекристаллизации. В некотором количестве он будет присутствовать всегда из-за загрязнения при выполнении анализа.

Величина $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ зависит от времени, поскольку периоды полураспада у ^{235}U и ^{238}U различны. Поэтому значение возраста $\text{Pb}=\text{Pb}$ методом можно получить, разделив уравнение (2) на уравнение (1):

$$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = \frac{(e^{\lambda_5 t} - 1)}{137,88 (e^{\lambda_8 t} - 1)},$$

где $1/137,88$ — современная величина $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ [79].

2. МИНЕРАЛЫ, НАИБОЛЕЕ ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В U-Th-Pb ГЕОХРОНОЛОГИИ (СМ. ТАБЛ.)

В принципе для датирования может быть использован любой U-Th-содержащий минерал, например апатит, ксенотим, алланит, уранинит или торит. Для определения возраста используется также анализ U, Th и Pb по породе в целом [76, 11, 83, 60, 57, 63 и др.]. Однако поскольку минералом, наиболее часто применяемым в U-Pb методе, до сих пор остается циркон, в последующих разделах и содержится главным образом материал по циркону.

Минералы, наиболее часто используемые в U-Th-Pb геохронологии

Минерал	Химическая формула	Первичное распространение	Концентрация, мкг/г	
			U	Th
Циркон	ZrSiO_4	От габбро до гранитов	10—4000	3—1000
Монацит	CePO_4	Гранитоиды и высокометаморфизованные метаосадочные породы	2000—10 000	10 000—100 000
Сфен	CaTiSiO_5	От габбро до гранитов	20—200	70—600

3. ОТБОР ОБРАЗЦОВ, СЕПАРАЦИЯ МИНЕРАЛОВ И ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА И СВИНЦА

Решающим звеном в датировании минералов U-Pb методом является масс-спектрометрический анализ свинца. Обычно для рядового анализа необходимо 100 нг ($100 \cdot 10^{-9}$ г) свинца. Этому количеству свинца, следовательно, должна отвечать масса отобранной пробы породы. Необходимо учитывать в основном три следующих фактора: концентрацию циркона в породе, содержание урана в цирконе и возраст циркона.

Для наиболее часто анализируемых типов горных пород — неметаморфизованных гранитоидов, кислых пара- и ортогнейсов — грубая оценка концентрации циркона может быть произведена по присутствию циркона в шлифе и (или) количеству циркона в протолочке (например, с помощью рентгенофлуоресцентного анализа). В случае основных и особенно ультраосновных пород распознавание циркона в шлифах, если он вообще там присутствует, гораздо более затруднительно. Содержание циркона в соответствующих протолочках может быть ненадежным индикатором количества циркона, так как большие количества циркона могли улавливаться роговой обманкой, пироксеном, оливином и гранатом. Таким образом, наиболее надежным методом контроля количества циркона в этих типах пород является раздробление штуфа и определение концентрации циркона в раздробленном штуфе породы с использованием тяжелых жидкостей.

Возраст циркона и содержание урана в нем — два других важных фактора для отбора проб в поле. Конечно, содержание $Pb_{рад}$ в популяции богатого ураном циркона из пород с возрастом 3,7 млрд. лет, например, из Западной Гренландии, может быть на три порядка выше, чем содержание свинца в популяции бедного ураном циркона из альпийских перидотитов. В большинстве случаев минимальное и максимальное значение возраста можно оценить исходя из геологических соображений и (или) на основании уже имеющихся данных возрастных определений. Содержание урана можно грубо оценить исходя из типа горной породы, хотя здесь возможны большие отклонения. После сепарации минералов содержание урана можно определить с достаточной точностью с помощью счетчика α -частиц.

Для фанерозойских пород масса пробы обычно около 50 кг, так как популяция циркона может оказаться распределенной на несколько механических и магнитных фракций.

Естественно, что надежнее всего брать свежие, неизмененные породы. Однако исследование циркона и монацита, извлеченных из совершенно разрушенных ортогнейсов, содержащих корни и другие биогенные вещества, в двух районах Центрального массива во Франции [21], показало, что соответствующие системы остаются при выветривании незатронутыми. Эти результаты согласуются с тем, что обломочный циркон из

неметаморфизованных осадков во время выветривания, транспортировки и диагенеза ведет себя как закрытая система [52, 90, 26, 1, 12, 20]. О цирконе как о закрытой U-Pb системе в условиях выветривания сообщалось также Грюненфельдером и Силвером [34].

Имеются, однако, и наблюдения, противоречащие представлениям о поведении циркона как закрытой системы во время выветривания. Стерн и др. [89] в элювиальных глинах архейских гнейсов Мортон в Миннесоте обнаружили свидетельства недавней потери свинца при выветривании. Возможно, причиной выноса $Pb_{рад}$ грунтовыми водами является сильная метамиктизация циркона из элювиальных глин гнейсов Мортон. Напротив, относительно слабое разрушение кристаллической решетки под влиянием радиации в более молодом цирконе из Центрального массива во Франции, вероятно, препятствовало недавнему нарушению замкнутости системы в отношении U и Pb. По-видимому, степень выветривания элювиальных глин гнейсов Мортон гораздо больше, чем степень выветривания разрушенных песчаных ортогнейсов, сохраняющих еще теньевую гнейсовую текстуру. В работе [58] результаты, полученные Стерном и др. [89], объясняются возможной недавней потерей свинца под воздействием кислых вод. Что бы ни оказалось в действительности, само собой разумеется, что отбор проб с помощью лопаты для датирования U-Pb методом не следует поощрять. Тем не менее, понимание поведения U-Pb систем в цирконе и монаците во время выветривания вмещающих пород является очень важным для интерпретации значений возраста обломочного циркона в неметаморфизованных и метаморфизованных осадочных образованиях.

Для сепарации циркона породу, содержащую его, необходимо раздробить, растолочь и пропустить через сита. Фракции тоньше минимального размера зерен циркона, например 200—300 мкм, помещают на концентрационный вибростол Уилфлея для отделения тяжелой минеральной фракции. В зависимости от типа породы магнитные минералы, такие как биотит, гранат, роговая обманка или пироксен, можно удалить с помощью магнитного барабанного сепаратора. Если же содержание таких минералов не очень велико, можно непосредственно переходить к использованию тяжелых жидкостей. Сначала обычно берется йодистый метилен (плотность 3,3 г/см³). При этой процедуре удаляются полевые шпаты и кварц, а также слюды. Оставшуюся фракцию плотностью выше 3,3 г/см³ можно с помощью изодинамического магнитного сепаратора разделить на фракции с более высокой и более низкой магнитной восприимчивостью. Циркон концентрируется в относительно немагнитных фракциях, через которые затем обычно пропускают жидкость Клеричи плотностью около 4,1 г/см³. Окончательную очистку можно сделать, применяя магнит, или, если это не помогает, утомительный ручной отбор под бинокуляром.

Обычно если мы имеем дело с цирконом возраста около 300 млн. лет и содержанием U около 500 мкг/г, для рядового анализа необходимо отобрать около 10 мг циркона. В дальнейшем, однако, станет возможным использование еще меньшего количества циркона. Это потребует снижения уровня загрязнения обыкновенным свинцом во время проведения химического анализа и усовершенствования масс-спектрометров, что позволит точно определять изотопные отношения при еще меньшем ионном токе Pb и U, т. е. при ионном токе порядка 10^{-14} — 10^{-13} А.

При выделении из циркона свинца и урана необходимо растворить образец. Примерно с 1973 г. эта операция обычно производится в тefлоновой капсуле, заключенной в оболочку из нержавеющей стали. Циркон растворяют в HF при T 220° [47]. После выделения U и Pb с помощью анионного обмена оба элемента готовы для масс-спектрометрического анализа. При рядовых анализах навесок в 10 мг контаминация обыкновенным свинцом в ходе химических операций составляет около 1 нг (10^{-9} г).

4. КОНКОРДИЯ

Результаты определения возраста U-Pb методом обычно рассматривают графически относительно кривой согласованных значений возраста — конкордии, предложенной Везериллом [98]. Диаграмма строится в координатах изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ — $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (рис. 1). В таком случае конкордия является геометрическим местом точек, для которых возраст, вычисленный по $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, равен возрасту по $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Подобную диаграмму можно также построить для отношений $^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Конкордия криволинейна из-за различных периодов полураспада ^{238}U и ^{235}U . Следует, однако, отметить, что

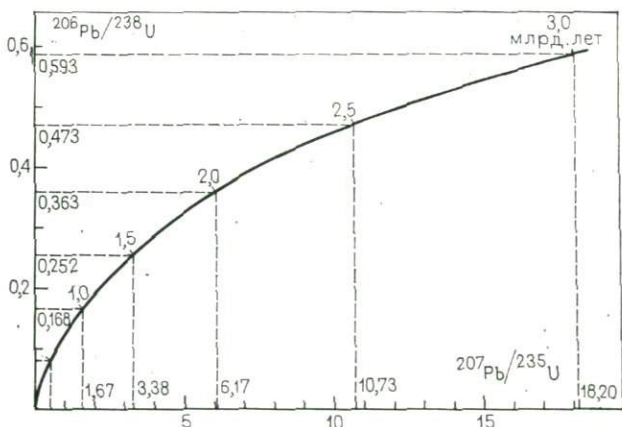


Рис. 1. Общий вид конкордии [98].

Th-Pb метод имеет значительно меньшее практическое значение, чем U-Pb метод, так как он часто дает величины возраста, которые трудно или невозможно интерпретировать.

Большим преимуществом U-Pb систем является наличие двух связанных систем с различными константами радиоактивного распада, что позволяет с помощью одного анализа проверить предположение о замкнутости системы в отношении U и Pb. Система остается закрытой, если за время существования минерала ни Pb, ни U, ни Th, ни соответствующие промежуточные продукты распада не терялись минералом и не поступали в него. В этом случае оба значения U-Pb возраста будут согласованными, или конкордантными, если кроме того никакие радиогенные продукты распада не были вовлечены в минерал во время его образования. Это последнее условие, однако, не всегда выполняется.

5. ДИСКОРДАНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ВОЗРАСТА

В противоположность многочисленным значениям возраста, полученным по монациту (см. раздел «Определение возраста по монациту») и сфену [92], возраст значения, полученные по циркону, обычно дискордантны (рис. 2). Если взять данные по Центральной Европе, то здесь лишь в 7 пунктах известны породы, содержащие популяцию конкордантного циркона [16, 27, 19]. Интересно отметить, что почти все такие цирконы получены из неметаморфизованных магматических пород от среднего до основного состава. Только в одном случае конкордант-

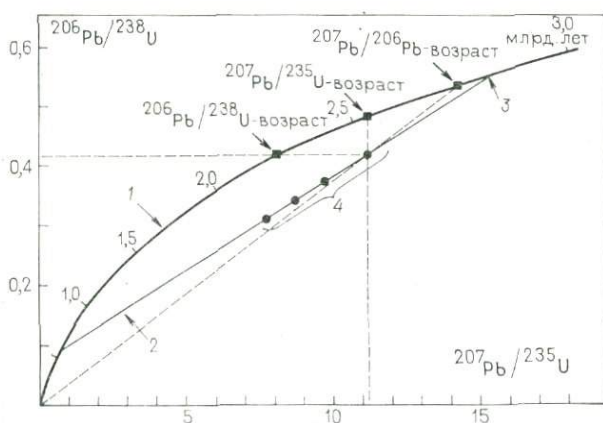


Рис. 2. Конкордия и экспериментальные точки по четырем популяциям циркона (из различных пород в пределах одного гранитного plutона).

Для самой верхней точки кажущиеся U/Pb возрасты, а также Pb/Pb возрасты даются пересечениями штриховых линий с конкордией. Наибольшее значение в нормальном случае имеет Pb/Pb возраст, наименьшее — $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. 1 — конкордия; 2 — дискордия; 3 — время кристаллизации; 4 — дискордантные экспериментальные данные по различным популяциям одновозрастных цирконов.

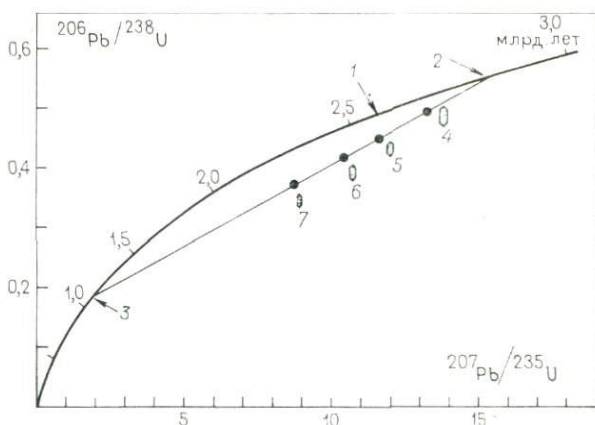


Рис. 3. Диаграмма, показывающая влияние содержания урана, размера зерен и магнитной восприимчивости на степень дискордантности.

Такая возрастная картина типична для многих популяций циркона из гранитоидов магматического происхождения в докембрийских областях. Для интерпретации вторичного значения возраста применяется ряд моделей.

1 — конкордия; 2 — верхнее пересечение (первичный возраст); 3 — нижнее пересечение (вторичный возраст); 4 — самые крупные немагнитные цирконы с содержанием U 400 мкг/г; 5 — среднего размера немагнитные цирконы с содержанием U 600 мкг/г; 6 — среднего размера магнитные цирконы с содержанием U 700 мкг/г; 7 — самые мелкие магнитные цирконы с содержанием U 900 мкг/г.

ные цирконы были найдены в высокометаморфизованных породах — в гранатовом перидотите и связанном с ним метапироксените [19]. В большинстве же случаев дискордантность всех трех значений возраста весьма велика и находится вне пределов аналитических погрешностей. Обычно наблюдается такое соотношение (см. рис. 2):

$$t(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) > t(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}) > t(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}).$$

Опыт показывает, что если анализируется ряд урансодержащих минералов, в большинстве случаев цирконов, то на диаграмме часто наблюдается линейное расположение экспериментальных точек. Сильвер и Дейч [81] первыми показали, что в пределах данной популяции когенетического циркона более тонкой и (или) более магнитной фракции циркона отвечают меньшие значения кажущегося Pb-U возраста (рис. 3). Кроме того, обычно имеется хорошая корреляция между содержанием урана, с одной стороны, и размером зерен и магнитной восприимчивостью — с другой: чем меньше размер зерен и чем выше магнитная восприимчивость, тем выше содержание урана (см. рис. 3).

6. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДИСКОРДАНТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ВОЗРАСТА

Поскольку интерпретация дискордантных возрастных значений всегда была объектом предубеждения исследователей, она является решающим звеном в U-Pb датировании. Неопределенность здесь заключается в существовании серии моделей, разработанных за последние 20 лет. Мы рассмотрим их в той последовательности, в какой они публиковались.

6.1. Модель эпизодического нарушения замкнутости [98, 99]

По этой классической и наиболее часто применяемой модели считается, что U-Pb системы в минералах становились открытыми во время какого-то вторичного события, в ходе которого $Pb_{рад}$ был вынесен из минерала (рис. 4). Мог иметь место и привнос урана, хотя указаний на такой процесс почти не имеется. В рассматриваемом случае будут получены два значения возраста: возраст кристаллизации и возраст эпизодической потери свинца анализируемым минералом (см. рис. 4). Основываясь на данных Аренса [2, 3], Везерилл [98] предположил что «однократное химическое выщелачивание или другое эпизодическое изменение» явилось причиной дискордантной возрастной картины, полученной для уранинитов Витватерсранда и монацитов Зимбабве.

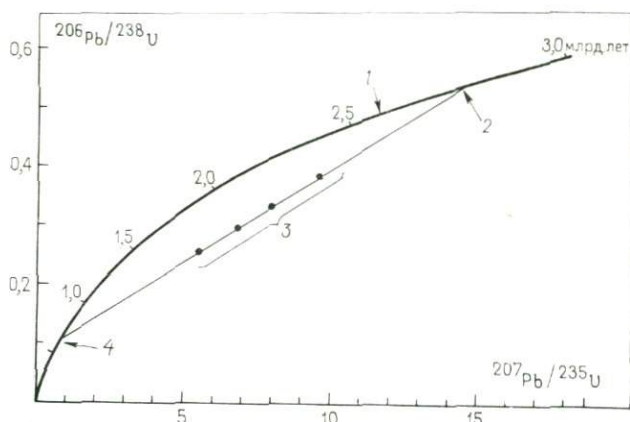


Рис. 4. Диаграмма, показывающая действие эпизодического выноса свинца на возраст серии когенетичных цирконов.

Нижнее пересечение конкордии отвечает времени метаморфизма вмещающих пород, в ходе которого перекристаллизовалась популяция цирконов с радиационными повреждениями кристаллической решетки. Так как свинец плохо входит в кристаллическую структуру циркона, часть свинца будет вынесена. Обычно считается, что вынос свинца при перекристаллизации является главным механизмом, ведущим к образованию дискордантных возрастов.

1 — конкордия; 2 — время кристаллизации цирконов; 3 — дискордантные экспериментальные данные; 4 — эпизодический вынос свинца при перекристаллизации цирконов во время метаморфизма вмещающих пород.

6.2. Диффузионная модель [59, 91, 97]

Экспериментальные точки лежат на кривой, верхняя часть которой представляет собой прямую линию (рис. 5). Только когда не менее 70 % $Pb_{рад}$ вынесено путем непрерывной диффузии или диффузии, зависящей от времени [97], экспериментальные точки будут лежать на искривленной части дискордии (см. рис. 5). Нижнее пересечение экстраполированной прямой части дискордии с конкордией не имеет геологического смысла, верхнее — дает время образования анализируемого минерала или полной перестановки в нем часов. До сих пор экспериментальные точки на изогнутой части кривой диффузионных потерь не наблюдались. Эта модель часто используется в докембрийских областях, если нет дополнительных независимых свидетельств «события» с возрастом, отвечающим пересечению конкордии с нижним продолжением прямой, на которой лежат экспериментальные точки. В ряде случаев, особенно для фанерозойских областей, через экспериментальные точки не удастся провести кривую диффузионных потерь.

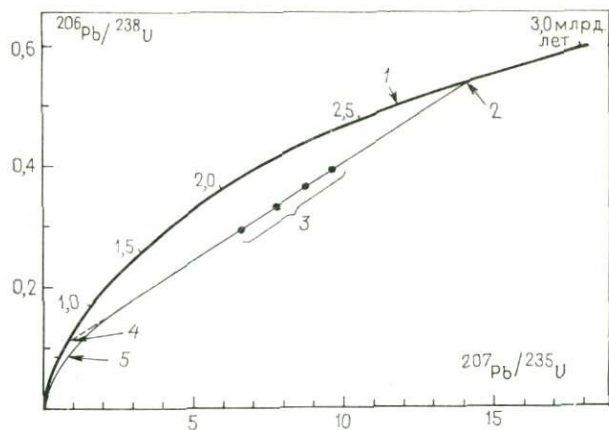


Рис. 5. Конкордия и траектория диффузионных потерь, проведенная через экспериментальные точки.

Так как диффузионные кривые, построенные как для постоянного коэффициента диффузии [91], так и для зависящего от времени [97], очень близки, их применение практически дает одинаковый первичный возраст.

Пользуясь данными по Северной Америке, Африке, Европе, Австралии и Азии, Тилтон [91] показал, что все они ложатся вблизи линии дискордии, пересекающей конкордию в точках, отвечающих времени 2800 и 600 млн. лет назад. Поскольку ни в одном случае независимыми методами не было отмечено событие с возрастом 600 млн. лет, Тилтон сделал вывод, что все экспериментальные точки, по-видимому, попадают на траекторию, отвечающую непрерывной потере свинца посредством диффузии из циркона при низких температурах. Так как траектория диффузионных потерь изгибается в своей нижней части, возраст, отвечающий нижнему пересечению конкордии с продолжением прямолинейной части траектории, не имеет геологического смысла.

1 — конкордия; 2 — время кристаллизации цирконов; 3 — дискордантные экспериментальные данные; 4 — время по нижнему пересечению конкордии, геологического смысла не имеет; 5 — траектория диффузионных потерь свинца.

Коэффициенты диффузии свинца в цирконе, монаците, сфене и апатите были определены Шестаковым [78]. Его экспериментальные данные показывают, что коэффициенты диффузии свинца при комнатной температуре на много порядков меньше величины, которая объяснила бы низкотемпературную диффузию свинца в минералах.

6.3. Модели сложной истории свинца [100, 4]

Эти модели применяются при сложной истории с более чем однократной эпизодической потерей свинца или при эпизодической потере свинца, наложившейся на потерю свинца путем диффузии. Такое поведение U-Pb системы также может привести к правильному или квазилинейному расположению экспериментальных точек (рис. 6). Верхнее пересечение такой дискордии с конкордией дает минимальное значение первичного возраста, тогда как нижнее пересечение не имеет геологического смысла. Оно в общем отвечает возрасту, слишком большому для последнего метаморфизма и слишком малому для предпоследнего. Такая возрастная картина возможна для полиметаморфических пород, например, Альп.

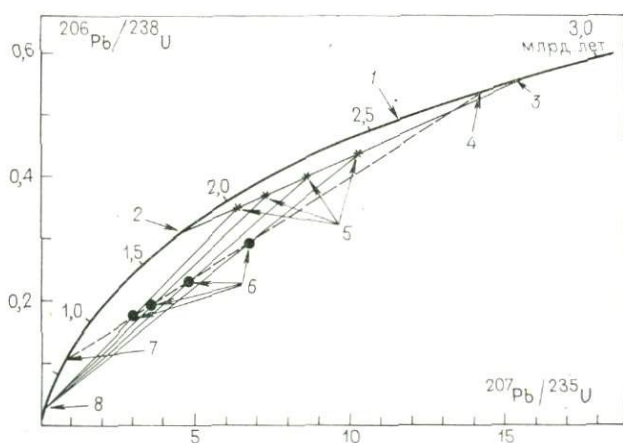


Рис. 6. Конкордия и экспериментальные точки (черные кружки), положение которых определяется двухстадийным раскрытием U-Pb систем в цирконах.

Звездочки отмечают положение точек, которые наблюдались бы сегодня, если бы второе событие не нарушило вновь замкнутости U-Pb систем. Если линейное расположение устанавливается после второго события, оба пересечения не дают значений возраста, имеющих геологический смысл, хотя в некоторых случаях они, вероятно, близки к возрасту одного или даже обоих событий. Однако это должно устанавливаться независимо другими методами датирования.

1 — конкордия; 2 — время первого события; 3 — время кристаллизации; 4 — время по пересечению конкордии; геологического смысла не имеет; 5 — положение точек после первого метаморфизма; 6 — положение точек после второго события; 7 — время по пересечению конкордии, геологического смысла не имеет; 8 — время второго события.

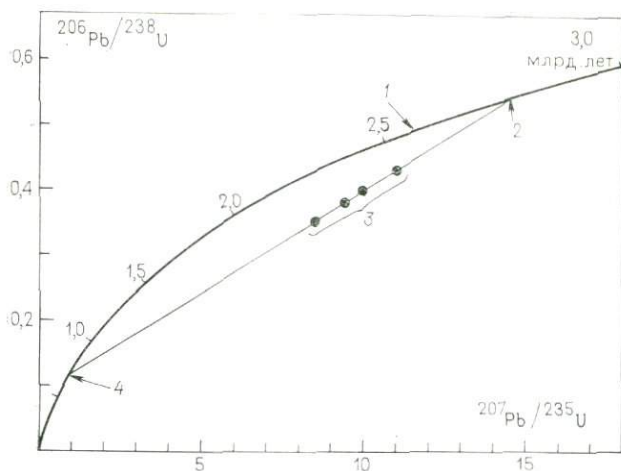


Рис. 7. Модель расширения.

1 — конкордия; 2 — время кристаллизации; 3 — дискордантные экспериментальные данные; 4 — время поднятия и эрозии.

6.4. Модель расширения [23]

По этой модели предполагается, что $Pb_{рад}$ вынесен из цирконов во время тектонического поднятия пород, так как вода, удерживаемая в микроканалах кристаллической решетки метамиктного циркона [31, 80], могла при уменьшении давления уйти вместе с растворенным $Pb_{рад}$ (рис. 7). Применяя такую модель для датирования в Северной Америке, Голдич и Мудри обнаружили согласие между различными вторичными значениями возраста и вероятным временем поднятия соответствующего основания, устанавливаемым по палеогеографическим данным.

6.5. Модель химического изменения [49]

В последнее время Кроу и Дэвис смогли продемонстрировать «способствующий фактор, если не главную причину дискордантности цирконов». Названные авторы находят, что зоны изменения в метамиктных цирконах дают меньшие значения U-Pb возраста, чем оставшиеся неизменными зоны, которые могли бы анализироваться отдельно после удаления с помощью травления измененных участков (рис. 8). Было найдено, что время потери свинца из измененных зон в нескольких случаях коррелируется с хорошо известным гренвилльским событием в Северной Америке, а в одном случае — с событием 500 млн. лет назад, которое, однако, не подтверждается другими данными.

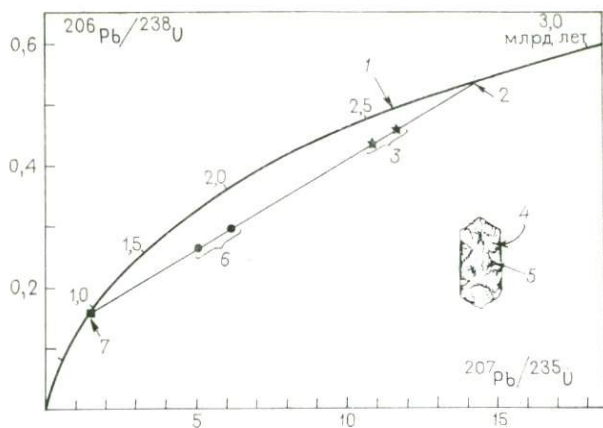


Рис. 8. Конкордия и экспериментальные точки по фракциям цирконов, с разным содержанием измененной фазы (кружки).

Возраст этой измененной фазы (квадратик) можно было бы получить, анализируя кислотные растворы таких фракций цирконов. Неизменная часть, в зависимости от дозы радиации, в той или иной степени метамиктна. В отличие от возраста относительно нестабильной измененной фазы, который, по-видимому, на 100 % дискордантный (т. е. отвечает вторичному возрасту), эта часть значительно менее дискордантна (звездочка) и может даже соответствовать первичному возрасту.

1 — конкордия; 2 — время кристаллизации; 3 — экспериментальные точки по метамиктным цирконам после удаления измененных зон кислотным выщелачиванием; 4 — метамиктный циркон; 5 — измененные зоны; 6 — экспериментальные точки по метамиктным цирконам с измененными зонами; 7 — возраст образованных в процессе метаморфизма измененных зон.

6. 6. Модель низкотемпературного отжига [18]

Эта модель основана на том наблюдении, что цирконы с сильным радиационным нарушением кристаллической решетки перекристаллизуются и, следовательно, эпизодически теряют свинец уже при температуре 300 °С или даже еще меньшей (рис. 9). Такой процесс для температур выше 350 °С был предсказан Пиджоном и др. [74] на основе лабораторных экспериментов, а в настоящее время время подтвержден U-Pb данными и данными по измерению элементарных ячеек, полученными на цирконах, перекристаллизованных в природных условиях. С помощью модели низкотемпературного отжига древних метамиктных цирконов можно легко объяснить тот факт, что многочисленные серии цирконов с древних щитов обнаруживают сильную дискордантность и дают возрастные значения «по нижнему пересечению конкордии», не коррелируемые ни с какими геологическими событиями, датированными другими методами. Таким образом, и слабое термальное воздействие, отмеченное не обязательно появлением новой минеральной ассоциации, и (или) повышение температуры в процессе погружения могли предоставить энергию, достаточную для структурной перестройки и одновременной потери свинца по крайней мере из большинства нарушенных участков в цирконе.

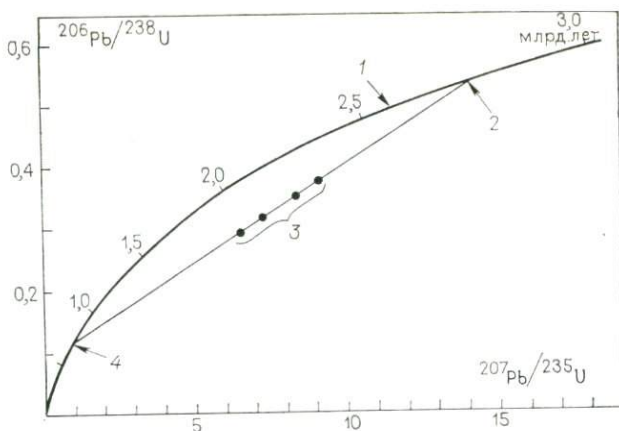


Рис. 9. Конкордия и экспериментальные точки по серии цирконов, потерявших свинец в результате низкотемпературной перекристаллизации при температуре 300 °С или ниже.

Условием отжига цирконов при таких низких температурах является наличие больших радиационных повреждений кристаллической решетки. Так, U-Pb системы весьма метамиктных цирконов реагируют на события, не улавливаемые другими датировочными системами. Напротив, цирконы, подвергшиеся отжигу, очень стабильны в отношении потери свинца, другими словами, на них могут не повлиять температуры, превышающие 600 °С.

1 — конкордия; 2 — время кристаллизации; 3 — дискордантные экспериментальные данные; 4 — время умеренного повторного нагревания, доходящего до 300 °С.

6.7. Модели смешения цирконов

Линейное расположение экспериментальных точек может быть также обусловлено смешением древних цирконов с цирконами, которые кристаллизовались намного позже в ходе высокотемпературного метаморфизма (рис. 10). Иногда, по-видимому, можно различить оба типа циркона оптическим путем и, следовательно, анализировать их U-Pb методом отдельно. Подобным же образом траектория дискордии может быть обусловлена популяцией смешанных цирконов, образовавшихся в изверженных породах при ассимиляции вмещающих пород.

Однако даже в одном кристалле циркона можно встретиться более чем с одним возрастным значением. Это происходит из-за несмешивания фаз и (или) образования участков с большим содержанием воды и тяжелых элементов. Такая причина появления дискордантной возрастной картины была установлена Грюненфельдером и др. [31, 33, 34]. Аналогично, Штейгер и Вассербург [87, 88] пришли к выводу, что дискордантные возрастные данные можно было бы объяснить смешиванием сильно дискордантных и почти конкордантных фаз. Совсем недавно Соммерауэр [84, 85] показал, что циркон с большим содержанием элементов-примесей, когда молярная доля замесившей $ZrSiO_4$ молекулы превышает 2 %, может состоять из двух фаз. Одна — с термально стабильной структурой и низкой концентрацией элементов-примесей и другая, относительно нестабиль-

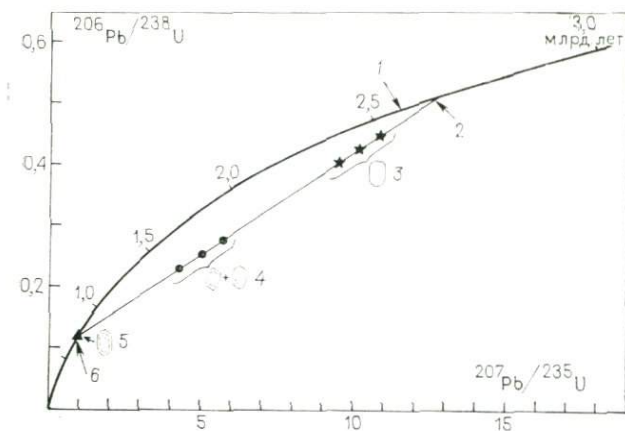


Рис. 10. Конкордия и экспериментальные точки по серии цирконов, состоящей из смеси популяций (кружки).

Одна часть, по-видимому, согласована с вторичным возрастом (треугольник), а вторая дискордантно ложится между первичным и вторичным возрастом (звездочки). Такая возрастная картина может наблюдаться в высокометаморфизованных областях, где циркон образован заново в процессе метаморфизма.

1 — конкордия; 2 — возраст цирконов I типа; 3 — экспериментальные точки по цирконам I типа (например, обломочным); 4 — экспериментальные точки по цирконам I и II типов; 5 — экспериментальные точки по цирконам II типа (например, выросшим в процессе высокотемпературного метаморфизма); 6 — возраст цирконов II типа.

ная фаза, с высокой концентрацией элементов-примесей, включая U, Th, а также H₂O. Считается, что вода образует микрогетерогенную смесь из двух аморфных подсистем с преобладанием ZrO₂ и SiO₂. Так как эта фаза, по-видимому, теряет свинец легче, чем другая, кристаллографически хорошо упорядоченная фаза, то это и будет влиять на степень дискордантности. К тому же такой фазе свойственна тенденция к перекристаллизации уже при низких температурах, что еще больше увеличивает степень дискордантности.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

7.1. Кислые породы

Для этих пород, особенно для гранитов и гранодиоритов, получено большое число определений по циркону. На древних щитах, главным образом в Северной Америке, а также в Австралии, Скандинавии, СССР и т. д., обычно наблюдаемая возрастная картина соответствует схеме рис. 5. Обычно считается, что первичные возрасты отражают возраст интрузии. Вторичным возрастам, часто располагающимся между 600 и 0 млн. лет, никакого геологического смысла обычно не придается. Дискордантная возрастная картина объясняется большей частью диффузионными моделями, моделью эпизодического нарушения замкнутости или моделью расширения [102, 81, 82, 46, 87, 88, 93, 58, 61, 35, 49, 48, 94, 5, 41].

В основном на западе США, т. е. в районах, затронутых ларамийскими событиями (около 100 млн. лет назад), наблюдаемую возрастную картину могла бы объяснить модель низкотемпературной перекристаллизации. Тем не менее, интерпретация так называемых не имеющих геологического смысла вторичных возрастов остается одной из основных проблем датирования по циркону.

В молодых, фанерозойских областях датирование кислых магматических пород по циркону становится более сложным. Это происходит из-за того, что цирконы из гранитных пород, возможно, содержат в значительных количествах (до 30 %) унаследованный $Pb_{рад}$ [28, 35, 17, 73, 65, 40]. Поэтому возраст в нижнем пересечении конкордии отвечает времени внедрения, тогда как возраст в верхнем пересечении дает нам информацию о среднем возрасте кристаллических пород, из которых эти расплавы образовались и (или) которые они ассимилировали (рис. 11). Присутствие такого унаследованного $Pb_{рад}$ можно было бы предсказать исходя из наличия в магматических цирконах более древних ядер, отличающихся по форме и (или) цвету. Можно, однако, показать [17 и неопубликованные данные авторов], что эвгедральные прозрачные цирконы, полностью перекристаллизованные или, что более вероятно, вновь

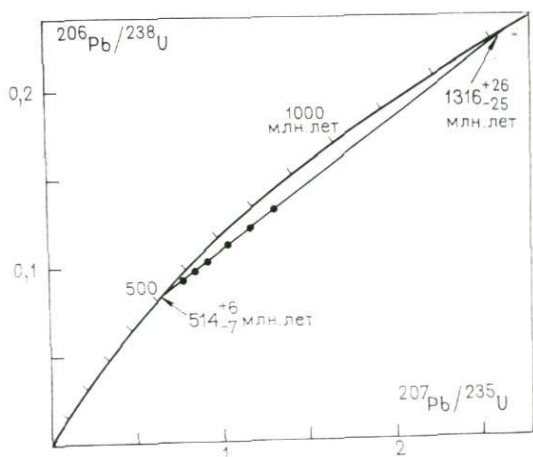


Рис. 11. Конкордия и экспериментальные точки по 6 фракциям размера зерен и магнитной восприимчивости циркона из гранитов Бен-Вьюрих в Шотландии [65].

По геологическим соображениям время 514 млн. лет назад, полученное по нижнему пересечению, отвечает времени внедрения гранитов. Время 1315 млн. лет назад, полученное по верхнему пересечению, интерпретируется как возраст ксенокристаллов, вовлеченных в гранитную магу в процессе частичного плавления исходных пород. Наиболее крупнозернистая фракция циркона (самая верхняя точка на графике) содержит около 30 % свинца с возрастом 1316 млн. лет. Экспериментальные данные Rb-Sr анализа по породе в целом образуют «эррохрон» 564 млн. лет, что вместе с высоким первичным $^{87}Sr/^{86}Sr$ (около 0,716) указывает на коровые исходные породы и неполную гомогенизацию в отношении изотопов стронция.

образовавшиеся в анатектическом расплаве, являются столь же дискордантными, как и непрозрачные обломочные цирконы. Цирконы обоих типов (подобных тем, что показаны на рис. 10) были выделены из диатексита, образовавшегося при плавлении *in situ* парагнейсов. Таким образом, помимо редкой возможности высокого содержания в цирконе обыкновенного свинца, существует также возможность высокого содержания $Pb_{рад}$ во вновь (пере)кристаллизованных цирконах.

В противоположность цирконам с древних щитов, для цирконов фанерозойских магматических пород во многих случаях не имеется указаний на открытый характер их систем после внедрения пород. Нужно, однако, особо подчеркнуть, что это не может считаться доказанным [101]. Поэтому здесь всегда желательны дополнительные данные, такие как определения по монациту, Rb-Sr определения по минералам и (или) по породе в целом.

Обнаружение унаследованного $Pb_{рад}$ имеет петрогенетическое значение, так как свидетельствует о коровом происхождении по крайней мере части анализируемой породы. Интересно отметить, что унаследованный $Pb_{рад}$, по-видимому, отсутствует в кислых магматических породах докембрийских щитов. Низкие значения первичного отношения изотопов стронция в этих породах свидетельствуют об их происхождении за счет кристаллизационной дифференциации расплавов, образовавшихся в нижней коре или мантии. Напротив, фанерозойские гранитные породы, например в Центральной Европе, образовались, как часто считают, за счет анатексиса корового вещества. Высокие первичные изотопные отношения стронция и присутствие унаследованного $Pb_{рад}$ в популяциях циркона из этих пород говорят о таком предположении.

7.2. Средние и основные породы

Определение по циркону возраста средних и основных пород проводится редко. Причиной этого является то обстоятельство, что, как обычно считается, в этих типах пород циркона мало или он вообще отсутствует. Однако исходя из собственного опыта, мы можем сделать заключение, что, к счастью, это мнение слишком негативно. Пользуясь немногочисленными данными [61, 16, 27, 36, 49, 40, 14], можно показать, что цирконы из диоритов и габбро лежат ближе к конкордии, чем цирконы из неметаморфизованных гранитных пород. В отдельных случаях они даже конкордантны или квазиконкордантны. Обычно никаких признаков присутствия в них унаследованного $Pb_{рад}$ не обнаруживается, что находится в соответствии с вероятным происхождением этих пород из нижней коры или мантии. Как и следовало ожидать, среднее содержание урана в этих цирконах ниже такового в цирконах из гранитных пород, хотя из-

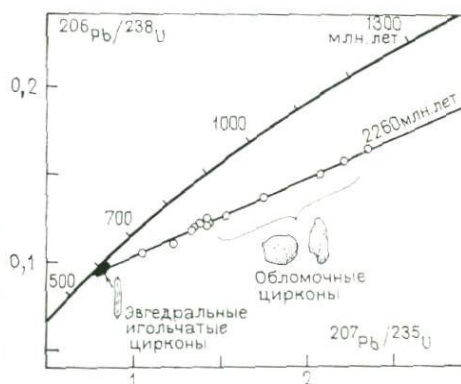
вестно содержание урана до 1000 мкг/г в цирконах, извлеченных из высококалийевого габбро [16]. В двух случаях [14] было обнаружено, что цирконы из кварцевых диоритов Центрального массива во Франции потеряли свинец недавно.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Циркон в обломочных породах — детритового происхождения. Допускается, однако, возможность аутигенного образования циркона [77]. Результаты датирования могут пролить свет на источник обломочного циркона, в этом заключается основной смысл приложения полученных результатов (рис. 12). Естественно, следует ожидать, что здесь мы имеем дело со смесью цирконов, происходящих из пород различного возраста и различных геологических районов. Таким образом, возрастная картина может значительно варьировать, в зависимости от числа возрастных групп и их доли в анализируемой популяции циркона. Кроме того, может сыграть роль и недавняя потеря свинца, делающая интерпретацию экспериментальных данных еще более затруднительной или вообще невозможной. Тем не менее имеющиеся данные [52, 90, 26, 1, 12, 20] могут быть использованы для удовлетворительной оценки возраста соответствующего источника (источников). Датирование отдельных кристаллов циркона или по крайней мере цирконов одного и того же типа, например одного цвета и габитуса, дает более детальную информацию. До сих пор не доказано, что обломочные цирконы во время седиментации и (или) диагенеза ведут себя как открытые системы, хотя исключить такую возможность тоже нельзя. Сказанное, по-видимому, относится и к обломочным монацитам [14].

Рис. 12. Конкордия и экспериментальные точки по цирконам из песчаников и кварцитов Чешского массива, разделенным на фракции по размеру, магнитной восприимчивости, цвету и форме зерен [26].

Считается, что значения возраста, полученные по пересечениям (2,3 млрд. лет и 550—600 млн. лет), отражают главным образом возраст источников циркона для кембро-ордовикских обломочных пород.



9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

9.1. Метаосадочные породы

Большая часть данных для пород этого типа была получена по парагнейсам амфиболитовой фации метаморфизма. Как и в случае магматических пород, возрастные картины, полученные для пород древних щитов и для фанерозойских пород, различны. На древних щитах значения возраста для верхнего пересечения конкордии отражают, как иногда считают, время преобразования цирконов или полной перестановки часов в них в процессе высокотемпературного метаморфизма. Вторичные значения возраста могли быть вызваны наложением более позднего метаморфизма и (или) диффузией, расширением или проявлением другого неизвестного механизма [9, 46, 10, 39, 61, 62, 6, 7, 51, 86]. Напротив, для фанерозойских пород можно показать, что вторичные значения возраста коррелируются с метаморфическим событием, сформировавшим соответствующие метаосадочные породы [25, 68, 71, 44, 17, 18, 27, 29, 43, 60, 37]. Обычно здесь не наблюдается никакого постметаморфического нарушения замкнутости U-Pb систем. Считается, что значение возраста, полученное по верхнему пересечению конкордии, отражает средний возраст источника циркона. Нет никаких правдоподобных объяснений, почему цирконы древних щитов должны были в ряде случаев претерпеть полное омоложение и (или) преобразоваться во время метаморфизма, тогда как цирконы в фанерозойских породах, например, Центральной Европы, удерживают от 5 до 20 % древнего свинца. Интересно, что первые анализы единичных кристаллов циркона, различающихся по цвету и облику, но встречающихся в одних и тех же чарнокитовых парагнейсах (Ин-Уззаль, Хоггар, Алжир) [51], выявили две возрастные группы (рис. 13). Одна отражает время высокотемпературного метаморфизма, а другая, содержащая древний $Pb_{рад}$ — дометаморфическую историю породы. Обычная методика, имеющая дело с миллиграммами вещества, дает по верхнему пересечению конкордии значения возраста, превышающие время метаморфизма и потому не имеющие геологического смысла. Таким образом, к значениям возраста, полученным по метаосадочным породам древних щитов, следует относиться осторожно, хотя возможно, они часто дают хорошее приближение к истинному возрасту метаморфизма цирконсодержащих пород. То же самое справедливо и для значений возраста, полученных по нижнему пересечению конкордии, например для метаосадочных пород Центральной Европы, метаморфизованных в фанерозое. Так как эти породы большей частью полиметаморфические, многостадийная история обломочных цирконов может привести к тому, что возрастные значения, полученные по пересечениям конкордии, не будут отвечать времени нало-

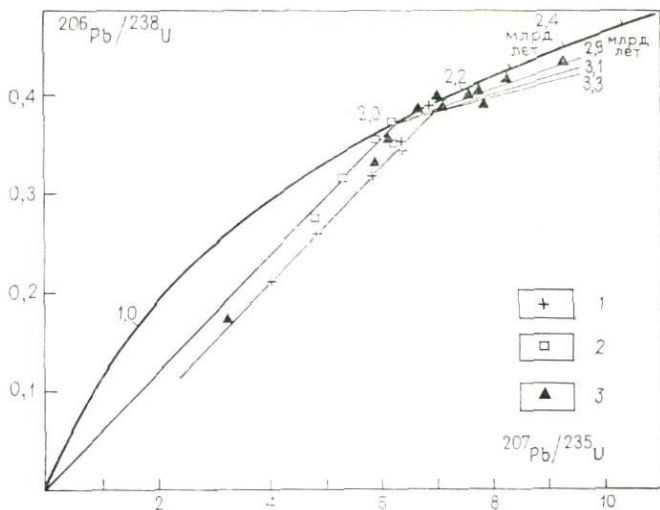


Рис. 13. Конкордия и экспериментальные точки по миллиграммовым навескам цирконов и единичным кристаллам циркона из чарнокитовых парагнейсов Ин-Уззаль (Хоггар, Алжир) [51].

Миллиграммовые навески состоят из смеси желтых и коричневых цирконов. Возраст по верхнему пересечению соответствующей линии и дискордии составляет 2,17 млрд. лет. Однако по данным анализа желтых эвгдральных кристаллов можно показать, что возраст метаморфизма 2,06 млрд. лет, а не 2,17 млрд. лет, как получается по популяции смешанных цирконов. Коричневые кристаллы, по-видимому, обломочного происхождения явно содержат более древний унаследованный радиогенный свинец, являющийся причиной завышения возраста по фракциям, состоящим из многих зерен разного циркона.

1 — миллиграммовые навески; 2 — желтые единичные кристаллы; 3 — коричневые единичные кристаллы.

жения метаморфизма. К сожалению, линейное расположение экспериментальных точек еще не указывает на простую историю соответствующих U-Pb систем в цирконах.

По данным фанерозойских слабометаморфизованных пород, для филлитов и слюдяных сланцев можно было бы показать, что древние (около 2 млрд. лет) сильно разрушенные радиацией цирконы могут перекристаллизовываться уже при температурах 350 °C [18]. Так как перекристаллизация обычно идет с потерей свинца, можно датировать время метаморфизма этих пород (рис. 14). Температур до 600 °C или больше, возможно, недостаточно для открытия U-Pb систем в цирконах с отожженной кристаллической решеткой или со структурой, только слабо нарушенной радиацией. Следовательно, датирование первого метаморфического события в полиметаморфических слабометаморфизованных метаосадочных породах, возможно, чаще будет более успешным, чем датирование того же события в высокометаморфизованных эквивалентах, так как температуры во время наложения (наложений) последующего низкотемпературного метаморфизма были скорее всего недостаточно высокими, чтобы вновь нарушить замкнутость U-Pb систем.

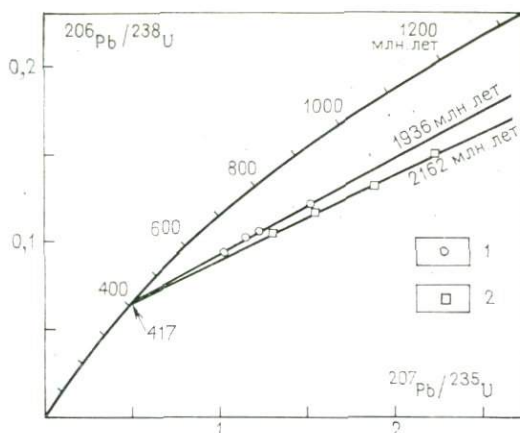


Рис. 14. Конкордия и экспериментальные точки по механическим и магнитным фракциям двух популяций обломочных цирконов (Монтань-Нуар, Южная Франция) [18].

Цирконы из парагнейсов стավролитовой зоны, отобранных по тому же профилю через метаморфические породы, также дискордантны и в пределах аналитической погрешности дают то же самое значение возраста по пересечению. Такая возрастная картина типична для многих цирконов из парагнейсов Центральной Европы. Это указывает на почти полную потерю свинца обломочными цирконами с возрастом около 2 млрд. лет во время метаморфизма вмещающих пород. Для цирконов с большими радиационными повреждениями кристаллической решетки достаточно температур около 300 °С для отжига структуры циркона, в процессе которого потеря радиогенного свинца может достигать 80–95 %.

1 — фракции из кварцевых филлитов хлоритовой зоны метаморфизма; 2 — фракции из кварц-слюдяных кристаллических сланцев гранатовой зоны

Напротив, в высокометаморфизованных полиметаморфических породах температуры во время последнего метаморфического события (событий) могли достигать значений, достаточных для нового раскрытия U-Pb систем в цирконах, лишая тем самым геологического смысла возрастное значение, полученное по нижнему пересечению конкордии.

В противоположность результатам, полученным Грауэртом и Хофманном [28] по метаосадочным породам нижнего Белта (шт. Айдахо, США), никакой корреляции между степенью дискордантности и степенью метаморфизма не было обнаружено в различно метаморфизованных метаосадочных образованиях Центральной Европы [55, 18]. Степень дискордантности достигает 80–95 % для всех пород. Только в породах, преобразованных в условиях гранулитовой фации, обычно наблюдается ясно выраженное увеличение дискордантности как в фанерозойских, так и в докембрийских областях [70, 69, 43, 30].

9.2. Метамагматические породы

Большинство возрастных значений для этого типа пород получено по кислым породам плутонического происхождения. Кроме того, наблюдается различие между данными по породам

древних щитов и фанерозойским породам. Для первой группы пород время кристаллизации обычно определяется верхним пересечением конкордии [88, 22, 58, 61, 62, 67, 75, 24, 48, 66, 72, 54]. Если нарушение замкнутости системы в таких цирконах и (или) их перекристаллизация происходили только в один этап метаморфизма, вторичный возраст будет отражать это время. В результате получается возрастная картина, приведенная на рис. 4. Однако позднейшая потеря свинца и (или) полиметаморфизм могут затушевать геологический смысл возрастного значения, отвечающего нижнему пересечению.

В фанерозойских породах постметаморфическая потеря свинца, не связанная с каким-либо геологическим событием, редка. Однако поскольку многие дометаморфические исходные породы были образованы в результате анатексиса коровых пород, они могут содержать часть унаследованного циркона и тем самым различные количества унаследованного $Pb_{рад}$ [25, 71, 44, 15, 13, 38, 96]. Нарушение замкнутости системы в течение уже одноразового проявления метаморфизма приведет к ложным значениям возраста по пересечениям конкордии — сильно завышенным значениям возраста интрузии и возраста метаморфизма, если экспериментальные точки вообще обнаружат линейное расположение. Основываясь на данных по циркону, можно полагать, что неметаморфизованные эквиваленты большей части кислых ортогнейсов Центральной Европы сформировались в результате анатексиса парагнейсов, в которых они находятся. Следует, однако, отметить, что из-за недостаточного количества данных и из-за возможного присутствия $Pb_{рад}$ точных значений возраста по пересечению с конкордией получить нельзя.

Что касается метаморфизованных основных и ультраосновных пород, то для них к настоящему времени имеются лишь немногочисленные определения возраста [68, 50, 86, 19, 21, 14]. В противоположность цирконам из фанерозойских кислых ортогнейсов, цирконы из рассматриваемых типов пород, амфиболитов, эклогитов, метагаббро, метапироксенитов, метаперидотитов и др., по-видимому, были когенетичными во время кристаллизации магмы — они не содержат унаследованного $Pb_{рад}$ (рис. 15). Это согласуется с тем, что их неметаморфизованные эквиваленты образованы из нижней коры или мантии. Однако если бы даже в процессе подъема основных расплавов происходила ассимиляция коровых пород, U-Pb системы коровых цирконов вероятнее всего были бы установлены заново, хотя такие цирконы вряд ли при этом вообще уцелели бы. Причиной этого являются значительно более высокие температуры основных расплавов по сравнению с анатектическими гранитными расплавами. Таким образом, можно ожидать, что для фанерозойских пород также существует основное условие успешного датирования метаматмических пород — наличие популяции дометаморфического когенетичного циркона. Значение

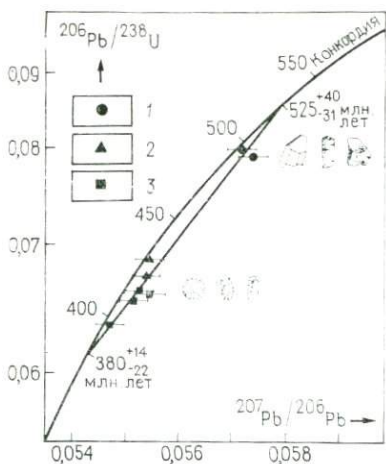


Рис. 15. Конкордия и экспериментальные точки по фракциям цирконов из метагаббро и двух эклогитов из Мюнхбергского гнейсового массива на северо-востоке Баварии [21].

Поскольку кривизна обычной конкордии в диапазоне фанерозойских возрастов очень мала, выбрана диаграмма с координатами $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ — $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Для ординаты на диаграмме использован не линейный масштаб, а пропорциональный обратной величине $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. Для указанных координат по сравнению с обычными кривизна конкордии в диапазоне фанерозойских возрастов больше. Совмещение Pb-Pb возрастов с абсциссой позволяет показать прямоугольные ошибки. Следует отметить, что новая потеря свинца

сдвинула бы точки вниз параллельно оси Y. Образцы взяты из эклогитового тела и метагаббро на расстоянии 1 км. Цирконы из метагаббро имеют типичный магматический облик, тогда как цирконы из эклогитов в значительной степени утратили эвгедральный габитус, вероятно, во время метаморфизма. Степень дискордантности всех цирконов из этих когенетических пород, по-видимому, отвечает степени метаморфической перекристаллизации и (или) образования новых кристаллов во время метаморфизма эклогитовой фации 380 млн. лет назад. Как показывает Rb-Sr определение возраста минералов (около 379 млн. лет) из эклогита-2 и метаосадочных вмещающих пород, «регрессивное» образование роговой обманки и фенгита имело место немедленно после эклогитового метаморфизма.
1 — метагаббро; 2 — эклогит-1; 3 — эклогит-2.

возраста таких цирконов, полученное по нижнему пересечению конкордии, отражает возраст метаморфизма, во время которого происходила перекристаллизация первичных цирконов. Кроме того, в процессе метаморфизма могло происходить нарастание кристаллов цирконов и (или) рост новых кристаллов, что еще увеличивает степень дискордантности (см. рис. 15). Даже в случае полиметаморфической истории таких пород возможность того, что цирконы оставались закрытой системой во время метаморфических процессов, выше, чем для цирконов из кислых пород. Частично это можно объяснить относительно низким содержанием в них урана, и как следствие, относительно более слабым разрушением решетки под действием радиации по сравнению с более богатыми ураном цирконами кислых пород с такой же геологической историей. К тому же низкое в целом содержание флюидной фазы и относительно высокая сопротивляемость механическим деформациям повышают шансы U-Pb систем в цирконах уцелеть при последующем метаморфизме. Первые анализы цирконов из гранатовых перидотитов альпийского типа, включая различные метапироксениты, дали согласованные значения возраста в одном случае и дискордантные в двух других [19, 14]. Множественная эвгедральная зональность тяжелых элементов, что обнаруживается при катодолуминесцентном микросзондировании, указывает на возможность первично магматического происхождения цирконов и в ультраосновных породах.

Морфология цирконов и их U-Pb возрастная картина являются хорошим орудием для различения амфиболитов, образовавшихся из осадочных пород или из основных магматических пород. Во всяком случае, это возможно для амфиболитов, а вероятно, и для эклогитов из фундамента Центральной Европы, так как в этом районе обломочные цирконы из метаосадочных пород занимают на диаграмме характерное поле (см. рис. 14). Экспериментальные точки, полученные по обломочным цирконам из параамфиболитов, вероятно, образуют такой же ряд, какой был установлен для пород Готтардского массива в Центральных Альпах [14].

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ПО МОНАЦИТУ

Кроме циркона для U-Pb датирования из других акцессорных минералов очень полезен монацит. В противоположность сфену, содержание обыкновенного свинца в монаците не влияет на качество возрастных определений, полученных по молодым, фанерозойским породам. Поскольку содержание урана в монаците (см. таблицу) намного выше, чем в цирконе или сфене, монацит может быть эффективно использован для датирования молодых пород, например, альпийского возраста.

В магматических породах монацит тесно связан с кислыми членами — гранодиоритами, гранитами, аплитами и пегматитами. В одном случае монацит был обнаружен в габброидной породе и по нему было получено такое же согласованное значение возраста, как и по циркону из того же образца [16]. В метаосадочных породах монацит, по-видимому, отсутствует при низкой и средней степени метаморфизма [64]. Вероятно, впервые он образуется в процессе высокотемпературного метаморфизма. Первые возрастные данные по монациту были получены в основном по неметаморфизованным гранитным породам [95, 8]. Лишь с начала 70-х гг. монацит изучается систематически для датирования метаморфических пород, главным образом на примере Центральной Европы [44, 35, 17, 27, 43, 38, 45]. Большинство данных по монациту, полученных в этом районе, являются конкордантными, что дает в руки геологов надежный инструмент датирования метаморфических событий. В ряде случаев [45, 14] удалось показать, что однажды образовавшийся монацит может уцелеть при неоднократном высокотемпературном (600 °C и выше) метаморфизме.

Сохранение замкнутости системы в монаците обнаруживается в условиях не только высокотемпературного метаморфизма, но и выветривания [14].

В противоположность циркону, детритовый монацит, по-видимому, не является очень распространенным в обломочных породах. Первые результаты по определению возраста [21] позволяют предположить, что обломочные монациты могут оставаться закрытыми в отношении U и Pb в процессе диагенеза

и очень слабого метаморфизма. Тем самым они, подобно циркону, могут иметь большое значение для определения возраста источника осадков.

Нам хочется поблагодарить д-ров Дж. Р. Тилтона и В. Кёпеля за критическое прочтение рукописи и Ф. Корфу — за выполнение чертежных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdel-Monem A. A.* U-Pb dating of detrital zircon from Egypt. Twenty-first progress report, for 1974—1976. M. I. T. Geochronology Laboratory, pp. 79—87 (1977).
2. *Ahrens L. H.* The convergent lead ages of the oldest monazites and uraninites (Rhodesia, Maniitoba, Madagascar, Transvaal). *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 294—300 (1955a).
3. *Ahrens L. H.* Implications of the Rhodesian age patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* 8, 1—15 (1955b).
4. *Allègre C. J., Albarède F., Grünenfelder M., Köppel, V.* $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ — $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ — $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ zircon geochronology in Alpine and non-Alpine environment. *Contrib. Mineral. Petrol.* 43, 163—194 (1974).
5. *Anderson T. H., Silver L. T.* U-Pb isotope ages of granitic plutons near Cananea, Sonora. *Econ. Geol.* 72, 827—836 (1977).
6. *Baadsgaard H., Lambert R. St. J., Krupicka J.* Mineral isotopic age relationships in the polymetamorphic Amitsoq gneisses, Godthaab District, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 513—527 (1976).
7. *Bowes D. R., Hopgood A. M., Pidgeon R. T.* Source ages of zircons in an Archean quartzite, Rona, Inner Hebrides, Scotland. *Geol. Mag.* 111, 545—552 (1976).
8. *Burger A. J., Von Knorring, O., Clifford T. N.* Mineralogical and radiometric studies of monazite and sphene occurrences in the Namib Desert, South West Africa. *Mineral. Mag.* 35, 519—528 (1965).
9. *Catanzaro E. J., Kulp J. L.* Discordant zircon ages from the Little Belt (Montana), Beartooth (Montana) and Santa Catalina (Arizona) Mountains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 87—124 (1964).
10. *Davis G. L., Hart S. R., Tilton G. R.* Some effects of contact metamorphism on zircon ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 27—34 (1968).
11. *Farquharson R. B., Richards J. R.* Whole-rock U-Th-Pb and Rb-Sr ages of the Sybella microgranite and pegmatite, Mount Isa, Queensland. *J. Geol. Soc. Aust.* 17, 53—62 (1970).
12. *Gaudette H. E., Hurley P. M., Fairbairn H. W., Lajmi T.* Source area for the Numidian flysch of Tunisia determined by U-Pb zircon ages. 21st progress report for 1974—1976, M. I. T. Geochronology Laboratory, pp. 35—41 (1977).
13. *Gebauer D.* Rb-Sr Gesamtgesteins- und Mineralsysteme sowie U-Pb Systeme in Zirkonen während der progressiven Gesteinsmetamorphose. Ph. D. thesis, ETH Zürich (1975), unpublished.
14. *Gebauer D., Bernard-Griffiths J., Krebs O., Grünenfelder M.* U-Pb zircon and monazite dating of metagabbros, eclogites and garnet-peridotites as well as their country rocks. Example: The mafic to ultramafic massive of Sauviatsur-Vige (French Central Massif). In Preparation for Earth Planet. Sci. Lett. (1979).
15. *Gebauer D., Grünenfelder M.* U-Pb zircon and Rb-Sr systems during progressive metamorphism. *Fortschr. Mineral.* 50, 76—78 (1973a).
16. *Gebauer D., Grünenfelder M.* Vergleichende U/Pb- und Rb/Sr — Altersbestimmungen im bayerischen Teil des Moldanubikums. *Fortschr. Mineral.* 50, Beih. 34, 4 (1973b).
17. *Gebauer D., Grünenfelder M.* Comparative studies of U-Pb systems in zircons and monazites as well as Rb-Sr systematics in minerals and whole-rocks during the anatexis of a polymetamorphic paragneiss (crystal-

line basement of NE-Bavaria). Internat. meeting for geochronology, cosmochronology and isotope geology, Paris abstracts, 1974.

18. *Gebauer D., Grünenfelder M.* U-Pb zircon and Rb-Sr whole-rock dating of low-grade metasediments. Example: Montagne Noire (Southern France). *Contrib. Mineral. Petrol.* 59, 13—32 (1976).

19. *Gebauer D., Grünenfelder M.* U-Pb Zirkondatierungen mafischer und ultramafischer Gesteine. Arbeitstagung der OeMG gemeinsam mit der SMPG. (Abstract), Salzburg (1977a).

20. *Gebauer D., Grünenfelder M.* U-Pb systematics of detrital zircons from some unmetamorphosed to slightly metamorphosed sediments of Central Europe. *Contrib. Mineral. Petrol.* 65, 29—37 (1977b).

21. *Gebauer D., Grünenfelder M.* U-Pb zircon and Rb-Sr mineral dating of eclogites and their country rocks. Example: Münchberg Gneiss Massive, NE-Bavaria. To be published in *Earth Planet. Sci. Lett.* (1978).

22. *Goldich S. S., Hedge C. E., Stern T. W.* Age of the Morton and Montevideo Gneisses and related rocks, Southern Minnesota. *Bull. Geol. Soc. Am.* 81, 3671—3696 (1970).

23. *Голдич С. С., Мадрей М. Дж.* Модель расширения для объяснения несогласных урано-свинцовых возрастов в цирконах.— В сб.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. К 75-летию акад. А. П. Виноградова. М., «Наука», 1972, с. 415—418.

24. *Grauert B.* U-Pb systematics in heterogeneous zircon populations from the Precambrian basement of the Maryland Piedmont. *Earth Planet. Sci. Lett.* 23, 238—238 (1974).

25. *Grauert B., Arnold A.* Deutung diskordanter Zirkonalter der Silvretta Decke und des Gotthardmassivs (Schweizer Alpen). *Contrib. Mineral. Petrol.* 20, 34—56 (1968).

26. *Grauert B., Hännly R., Soptrajanova G.* Age and origin of detrital zircons from the Pre-Permian basements of the Bohemian Massif and the Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* 40, 105—130 (1973).

27. *Grauert B., Hännly R., Soptrajanova G.* Geochronology of a polymetamorphic and anatexic gneiss region: the Moldanubicum of the area Lam-Deggendorf, Eastern Bavaria, Germany. *Contrib. Mineral. Petrol.* 45, 37—63 (1974a).

28. *Grauert B., Hofmann A.* Effects of progressive regional metamorphism and magma formation on U-Pb systems in zircon. Third European Colloquium of Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology (abstract) Oxford (1973).

29. *Grauert B., Seitz M. G., Soptrajanova G.* Uranium and lead gain of detrital zircon studied by isotopic analyses and fission track mapping. *Earth Planet. Sci. Lett.* 21, 389—399 (1974b).

30. *Grauert B., Wagner M. E.* Age of the granulite-facies metamorphism of the Wilmington Complex, Delaware-Pennsylvania Piedmont. *Am. J. Sci.* 275, 683—691 (1975).

31. *Grünenfelder M.* Heterogenität akzessorischer Zirkone und die petrogenetische Deutung ihrer Uran/Blei-Zerfallsalter. I. Der Zirkon des Granodioritgneisses von Acquacalda (Lukmanierpass). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 43, 235—257 (1963).

32. *Grünenfelder M., Hanson G. N., Brunner G. O., Eberhard E.* U-Pb discordance and phase unmixing in zircons. In: Abstracts for 1966 Geol. Soc. Am. Spec. Paper 101, 80 (1968).

33. *Grünenfelder M., Hofmänner F., Grögler N.* Heterogenität akzessorischer Zirkone und die petrogenetische Deutung ihrer Uran/Blei-Zerfallsalter. II. Präkambrische Zirkonbildung im Gotthardmassiv. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 44, 543—558 (1964).

34. *Grünenfelder M., Silver T.* Radioactive age dating and its petrologic implications for some Georgia granites (abstract). *Bull. Geol. Soc. Am.* 69, 1574 (1968).

35. *Gulson B., Krogh T. E.* Old lead component in the young Bergell Massif, South-east Swiss Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* 40, 239—252 (1973).

36. *Gulson B. L., Krogh T. E.* Evidence of multiple intrusion, possible resetting of U-Pb ages, and new crystallization of zircons in the post-tectonic intrusions ("Rapakivi granites") and gneisses from South Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 65—82 (1975).
37. *Gulson B. L., Rutishauser H.* Granitization and U-Pb studies of zircons in the Lauterbrunnen Crystalline Complex. *Geochem. J.* 10, 13—23 (1976).
38. *Hännly R., Grauert B., Soptrajanova G.* Palaeozoic magmatites affected by highgrade Tertiary metamorphism in the Central Alps (Valle Bolognese, Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.* 51, 173—196 (1975).
39. *Hart S. R., Davis G. L.* Zircon U-Pb and whole-rock Rb-Sr ages and early crustal development near Rainy Lake, Ontario. *Bull. Geol. Soc. Am.* 80, 595—616 (1969).
40. *Higgins M. W., Sinha A. K., Zartman R. E., Kirk W. S.* U-Pb zircon dates from the central Appalachian Piedmont: A possible case of inherited radiogenic lead. *Bull. Geol. Soc. Am.* 88, 125—132 (1977).
41. *Hurst R. W., Farhat J.* Geochronologic investigations of the Sudbury Nickel Irruptive and the Superior Province granites north of Sudbury. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1803—1815 (1977).
42. *Jaffey A. H., Flynn K. F., Glendenin L. E., Bentley W. C., Essling A. M.* Precision measurements of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U . *Phys. Rev. C* 4, 1889—1906 (1971).
43. *Köppel V.* Isotopic U-Pb ages of monazites and zircons from the crust-mantle transition and adjacent units of the Ivrea and Ceneri zones (Southern Alps, Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.* 43, 55—70, 1974.
44. *Köppel V., Grünenfelder M.* A study of inherited and newly formed zircon from paragneisses and granitised sediments of the Strona-Ceneri-Zone (Southern Alps). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 51, 385—409 (1971).
45. *Köppel V., Grünenfelder M.* Concordant U-Pb ages of monazites from the Central Alps and the timing of the high temperature Alpine metamorphism, a preliminary report. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 55 (1975).
46. *Kouvo O., Tilton G. R.* Mineral ages from the Finnish Precambrian. *J. Geol.* 74, 421—442 (1966).
47. *Krogh T. E.* A low-contamination method for decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 485—494.
48. *Krogh T. E., Davis G. L., Harris N. B. W., Ermanovics I. F.* Isotopic ages in the Eastern Lac Seul region of the English River gneiss belt. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 74, 623—625 (1975a).
49. *Krogh T. E., Davis G. L.* Alteration in zircons and differential dissolution of altered and metamict zircon. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 74, 619—623 (1975).
50. *Krogh T. E., Mysen B. O., Davis G. L.* A Palaeozoic age for the primary minerals of a Norwegian eclogite. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 73, 575 (1975b).
51. *Lancelot J., Vitrac A., Allègre C. J.* Uranium and lead isotopic dating with grain by grain zircon analysis: a study of complex geological history with a single rock. *Earth Planet. Sci. Lett.* 29, 357—366 (1976).
52. *Ledent D., Patterson C., Tilton G. R.* Ages of zircon and feldspar concentrates from Northern American Beach and river sands. *J. Geol.* 72, 112—122 (1964).
53. *Le Roux L. H., Glendenin L. E.* Half-life of ^{232}Th . *Proc. Nat. Meet. Nucl. Energy, Pretoria, South Africa* 83—95 (1963).
54. *Michard-Vitrac A., Lancelot J., Allègre C. J.* U-Pb ages on single zircons from the Early Precambrian rocks of West Greenland and the Minnesota River Valley. *Earth Planet. Sci. Lett.* 35, 449—453 (1977).
55. *Michot J., Deutsch S.* U/Pb zircon ages and polycyclism of the gneiss de Brest and the adjacent formations (Brittany). *Eclogae geol. Helv.* 63, 215—227 (1970).
56. *Michot J., Pasteels P.* The prospects of the Rb-Sr and the U-Pb methods for an advanced geochronological investigation of the Precambrian of Southern Norway. *Nor. Geol. Unders.* 258, 17—26 (1969).

57. *Moorbath S., O'Nions R. K., Pankhurst R. J.* The evolution of Early Precambrian crustal rocks at Isua, West Greenland—geochemical and isotopic evidence. *Earth Planet. Sci. Lett.* 27, 229—239 (1975).
58. *Naylor R. S., Steiger R. H., Wasserburg G. J.* U-Th-Pb and Rb-Sr systematics in 2.700×10^6 year old plutons from the southern Wind River Range, Wyoming; *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 1133—1159 (1970).
59. *Nicolayson L. O.* Solid diffusion in radioactive minerals and the measurement of the absolute age. *Geochim. Cosmochim. Acta* 11, 41—59 (1957).
60. *Nunes P. D., Steiger R. H.* A U-Pb zircon, and Rb-Sr and U-Th-Pb whole-rock study of a polymetamorphic terrane in the Central Alps, Switzerland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 47, 255—280 (1974).
61. *Nunes P. D., Tilton G. R.* Uranium-lead ages of minerals from the Stillwater Complex and associated rocks, Montana. *Bull. Geol. Soc. Am.* 82, 2231—2250 (1971).
62. *O'Nions R. K., Baadsgaard H.* A radiometric study of polymetamorphism in the Bamble Region, Norway. *Contrib. Mineral. Petrol.* 34, 1—21 (1971).
63. *Oversby V. M.* Lead isotopic systematics and ages of Archean acid intrusions in the Kalgoorlie-Norseman area, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1107—1125 (1975).
64. *Overstreet W. C.* The geologic occurrence of monazite. *Prof. Pap. U. S. Geol. Surv.* 530 (1967).
65. *Pankhurst R. J., Pidgeon R. T.* Inherited isotope systems and the source region prehistory of early Caledonian granites in the Dalradian series of Scotland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 55—68 (1976).
66. *Pasteels P., Michot J.* Geochronologic investigation of the metamorphic terrain of Southwestern Norway. *Nor. Geol. Tidsskr.* 55, 111—134 (1975).
67. *Peterman Z. E., Goldich S. S., Hedge C. E., Yardley D. H.* Geochronology of the Rainy Lake Region, Minnesota-Ontario. *Mem. Geol. Soc. Am.* 135, 193—215 (1972).
68. *Pidgeon R. T.* Zircon U-Pb ages from the Galway granite and the Dalradian, Connemara, Ireland. *Scott. J. Geol.* 5, 375—392 (1969).
69. *Pidgeon R. T., Aftalion M.* The geochronological significance of discordant U-Pb ages of oval-shaped zircons from a Lewisian gneiss from Harris, Outer Hebrides. *Earth Planet. Sci. Lett.* 17, 269—274 (1972).
70. *Pidgeon R. T., Bowes D. R.* Zircon U-Pb ages of granulites from the Central Region of the Lewisian, northwestern Scotland. *Geol. Mag.* 109, 247—258 (1972).
71. *Pidgeon R. T., Köppel V., Grünenfelder M.* U-Pb isotopic relationship in zircon suites from a para- and orthogneiss from the Ceneri zone, Southern Switzerland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 26, 1—11 (1970).
72. *Pidgeon R. T., Hoppood A. M.* Geochronology of Archean gneisses and tonalites from north of the Frederikshabs isblink, Southwest Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1333—1346 (1975).
73. *Pidgeon R. T., Johnson M. R. W.* A comparison of zircon U-Pb and whole-rock Rb-Sr systems in three phases of the Carn Chuinneag granite, Northern Scotland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 24, 105 (1974).
74. *Pidgeon R. T., O'Neil R. J., Silver L. T.* Observations on the crystallinity and the U-Pb system of a metamict Ceylon zircon under experimental hydrothermal conditions. *Fortschr. Mineral.* 50, 118 (1973).
75. *Pidgeon R. T., Raheim A.* Geochronological investigation of the gneisses and minor intrusive rocks from Kristiansund, West Norway. *Nor. Geol. Tidsskr.* 52, 241—256 (1972).
76. *Rosholt J. N., Bartel A. J.* U-Th-Pb and Rb-Sr ages in granite reference from southwestern Saskatchewan. *Can. J. Earth Sci.* 7, 184—187 (1970).
77. *Saxena S. K.* Evolution of zircons in sedimentary and metamorphic rocks. *Sedimentology* 6, 1—13 (1966).
78. *Shestakov G. I.* Diffusion of lead in monazite, zircon, sphene and apatite. *Trans. Geokhimiya* 10, 1197—1202 (1972).
79. *Shields W. R.* Comparison of Belgian Congo and Synthetic "Normal"

- Samples. Table 6 in Appendix A, Report No. 8, National Bureau of Standards Meeting of the Advisory Committee for Standard Materials and Methods of Measurement, May 17, and 18, 1960, 37, pp. unpublished (1960).
80. *Shukolyukov Y. A.* Interpretation of discordant ages calculated from the isotopic ratios: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. *Geochem. Int.* 5, 843—852 (1964).
81. *Silver L. T., Deutsch S.* Uranium lead variations in zircon: a case study. *J. Geol.* 71, 747—758 (1963).
82. *Silver L. T., McKinney C. R., Deutsch S., Bolinger J.* Precambrian age determinations in the western San Gabriel mountains, Calif. *J. Geol.* 71, 196—214 (1963).
83. *Sinha A. K.* U-Th-Pb systematics and the age of the Onverwacht Series, South Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.* 16, 219—227 (1972).
84. *Sommerauer J.* Trace element distribution patterns and the mineralogical stability of zircon—an application for combined electron microprobe techniques. *Proc. Vol. 4. Electron Microscopy Soc. of Southern Africa* (1974).
85. *Sommerauer J.* Die chemisch-physikalische Stabilität natürlicher Zirkone und ihr U-(Th)-Pb System. Ph. D. thesis ETH Zürich, (1976) unpublished.
86. *Steiger R. H., Harnik-Soptrajanova G., Zimmermann E., Henriksen N.* Isotopic age and metamorphic history of the banded gneiss at Danmarkshavn, East Greenland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 57, 1—24 (1976).
87. *Steiger R. H., Wasserburg G. J.* Systematics in the $\text{Pb}^{208}\text{-Th}^{232}$, $\text{Pb}^{207}\text{-U}^{235}$, and $\text{Pb}^{206}\text{-U}^{238}$ systems. *J. Geophys. Res.* 71, 6065—6090 (1966).
88. *Steiger R. H., Wasserburg G. J.* Comparative U-Th-Pb systematics in 2.7×10^9 year plutons of different geologic histories. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1213—1232 (1969).
89. *Stern T. W., Goldich S. S., Newell M. F.* Effects of weathering on the U-Pb ages of zircon from the Morton gneiss, Minnesota. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1, 369—371 (1966).
90. *Taisumoto M., Patterson C.* Age studies of zircon and feldspar concentrates from the Franconia sandstone. *J. Geol.* 72, 232—242 (1964).
91. *Tilton G. R.* Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages. *J. Geophys. Res.* 65, 2933—2945 (1960).
92. *Tilton G. R., Grünfelder M.* Sphene, uranium-lead ages. *Science* 159, 1458—1461 (1968).
93. *Tilton G. R., Steiger R. H.* Mineral ages and isotopic composition of primary lead at Manitouwadge, Ontario. *J. Geophys. Res.* 74, 2118—2132 (1969).
94. *Van Schmus W. R.* Geochronologic comparison of Early Proterozoic events in Southern Finland and in the Lake Superior Area, North America. Fourth European Colloquium of Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology, Amsterdam 1976, volume of abstracts (1976).
95. *Виноградов А. П.* Сравнение данных по возрасту пород, полученных различными методами, и геологические выводы.— *Геохимия*, 1956, № 5, с. 3—17.
96. *Vitrac-Michard A., Allègre C. J.* $^{238}\text{U}\text{-}^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}\text{-}^{207}\text{Pb}$ systematics on Pyrenean basement. *Contrib. Mineral. Petrol.* 51, 205—212 (1975).
97. *Wasserburg G. J.* Diffusion processes in lead-uranium systems. *J. Geophys. Res.* 68, 4823—4846 (1963).
98. *Wetherill G. S.* An interpretation of the Rhodesia and Witwatersrand age patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* 9, 290—292 (1956a).
99. *Wetherill G. S.* Discordant uranium-lead ages, I. *Trans. Am. Geophys. Union* 37, 320—326 (1956b).
100. *Wetherill G. S.* Discordant uranium-lead ages. II. Discordant ages resulting from diffusion of lead and uranium. *J. Geophys. Res.* 68, 2957—2965 (1963).
101. *Williams I. S.* The Berridale batholith: a lead and strontium isotopic study. Ph. D. thesis, Australian National University (1977), unpublished.
102. *Жирова В. В., Зыков С. И., Тугаринов А. И.* О возрасте цирконов древнейших формаций Кольского п-ва.— *Геохимия*, 1961, № 12, с. 1043—1052.

Метод общего свинца

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Метод основывается на определении в минерале общего содержания U, Th и Pb без изотопного анализа.

Этот метод предложен очень давно, он известен также под другими названиями, такими как химический свинцовый метод, α -свинцовый метод, метод Ларсена. Ларсен показал в 1952 г., что в отличие от минералов, богатых U и Th, по минералам, в которых U и Th встречаются как элементы-примеси (циркон, монацит, сфен, ксенотим), можно получить хорошие геохронологические результаты. Действительно, во время кристаллизации они совсем не захватывают обыкновенного свинца и благодаря своей устойчивости против изменений представляют хорошую закрытую систему.

Для получения хороших результатов должны выполняться два основных условия: 1) весь свинец в минерале должен быть радиогенным; 2) со времени кристаллизации минерал должен представлять закрытую систему в отношении U, Th и Pb. В действительности, изучение изотопных систем показало, что эти условия выполняются очень редко.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА, ТОРИЯ И СВИНЦА

Уран и торий радиоактивны, их содержание можно определять несколькими методами: оптико-спектральным, рентгенофлюоресцентным, радиометрическим (по α -активности), флюоресцентным, авторадиографическим.

Для определения свинца можно применять следующие методы: оптико-спектральный, рентгенофлюоресцентный, атомно-абсорбционный спектрометрический.

Чувствительность и точность всех этих методов очень непостоянны. Выбор метода зависит от ряда факторов. Не последний фактор — наличие соответствующей аппаратуры.

3. ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ВОЗРАСТА

В зависимости от возраста образца могут применяться два различных уравнения. Одно — для значений возраста между 0 и 200 млн. лет:

$$t = C \cdot \text{Pb}[\text{мкг/г}] \cdot a[\text{мг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}],$$

где C — коэффициент, связанный с U/Th. При наличии только урана $C=600$, в случае чисто ториевого минерала $C=1990$.

Для значений возраста, превышающих 200 млн. лет, должна быть введена поправка, чтобы учесть радиоактивный распад U и Th. Тогда

$$t_0 = t - 1/2Kt^2,$$

где $t = C \cdot \text{Pb} \cdot \alpha$; $K = 1,9 \cdot 10^{-4}$, если $\text{U}/\text{Th} = \infty$; $K = 0,5 \cdot 10^{-4}$, если $\text{U}/\text{Pb} = 0$.

Точное значение K рассчитывается в каждом случае, когда определено U/Th .

4. ПРИГОДНОСТЬ МЕТОДА

Метод определения возраста по общему свинцу применяется только для предварительных исследований, он быстр и относительно дешев. Этим методом датируются почти исключительно акцессорные цирконы. Они являются обыкновенным акцессорным минералом в кислых и средних породах и обычно содержат от 300 до 3000 мкг/г U, от 100 до 2500 мкг/г Th и от 10 до 200 мкг/г Pb.

Метод, однако, неточный по двум причинам, которые следуют из того обстоятельства, что упомянутые выше условия выполняются обычно не строго.

1. Количество обыкновенного свинца в цирконах часто не является пренебрежимо малым; этот свинец захвачен цирконом во время кристаллизации. Получающиеся значения кажущегося возраста *слишком высоки*.

2. Возможная *потеря Pb* (или посткристаллизационные изменения, возникающие от того, что минерал не является абсолютно закрытой системой) не может быть выявлена этим методом, как это делается в изотопных методах. Получающиеся значения кажущегося возраста *слишком низки*, и возраст по общему свинцу отражает главным образом возраст по $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

На практике погрешности, происходящие от этих двух причин, имеют тенденцию взаимно компенсироваться. К сожалению, их нельзя обнаружить во время анализа. По-видимому, для цирконов, по крайней мере определенного возраста, вторая причина перевешивает первую, так что кажущиеся возрасты обычно бывают заниженными.

В. КОППЕЛЬ, М. ГРЮНЕНФЕЛЬДЕР

Геохимия изотопов свинца

Вариации изотопных отношений свинца служат надежным инструментом в решении проблем петрогенезиса и генезиса металлов, предоставляя ответы на вопросы об источнике и вре-

мени генерации магмы и концентрации металлов. Поскольку изотопные отношения свинца в интегрированном виде отображают изменения во времени отношений U/Pb и Th/Pb в источниках, в которых эволюционировал свинец, они также проливают свет на зависимое от времени геохимическое поведение этих элементов в литосфере.

В отличие от датирования $U-Th-Pb$ методом, использующим радиоактивный распад материнского элемента от времени t до настоящего времени, метод обыкновенного свинца основывается на эволюции свинца начиная с времени T , когда Земля начала вести себя как закрытая система в отношении U , Th и Pb до времени t , когда свинец был отделен от материнских радиоактивных элементов.

Рассматривая Землю как закрытую систему в отношении U , Th и Pb , рост свинцовоизотопных отношений можно описать следующими уравнениями:

$$\left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_t = \left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_0 + \mu (e^{\lambda_3 T} - e^{\lambda_3 t}); \quad (1)$$

$$({}^{207}Pb/{}^{204}Pb)_t = ({}^{207}Pb/{}^{204}Pb)_0 + \frac{\mu}{137,88} \cdot (e^{\lambda_3 T} - e^{\lambda_3 t}); \quad (2)$$

$$\left(\frac{{}^{208}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_t = \left(\frac{{}^{208}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_0 + W (e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t}). \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_0 &= a_0 = 9,307; \\ \left(\frac{{}^{207}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_0 &= b_0 = 10,294; \\ \left(\frac{{}^{208}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_0 &= c_0 = 29,479. \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{изотопный состав свинца} \\ \text{во время } T \text{ (первичный} \\ \text{свинец) [39]} \end{array}$$

λ_3 , λ_5 , λ_2 — константы распада соответственно ${}^{238}U$, ${}^{235}U$ и ${}^{232}Th$; T — возраст Земли, рассчитанный с учетом новых констант радиоактивного распада, равный 4, 57 млрд. лет [40].

Другие расчеты с использованием новых констант радиоактивного распада дают значения 4,49 млрд. лет [26], 4,55 млрд. лет [41] (пересчитано с учетом новых значений a_0 и b_0), 4,57 млрд. лет [39].

$$\mu = {}^{238}U/{}^{204}Pb;$$

$$W = {}^{232}Th/{}^{204}Pb;$$

$$137,88 = {}^{238}U/{}^{235}U.$$

Если, однако, мы рассматриваем только часть Земли, например мантию, кору или еще более мелкие структурные единицы, такие как гранитное тело, уравнения (1), (2), (3) больше не применимы, так как теряет смысл допущение о том, что свинец такой подсистемы эволюционирует с течением времени в закрытой $U = Th = Pb$ системе, в которой значения μ и W

изменяются только в связи с радиоактивным распадом. При геохимических процессах U, Th и Pb подвергаются фракционированию, в результате чего уран преимущественно накапливается в кислых породах. Следовательно, если мы берем определенную структурную единицу, то должны рассматривать ее как систему, терявшую замкнутость во время всех тех событий, которые привели ее в итоге к современному облику. Возможно, она также была открытой в течение длительного временного интервала, предшествовавшего ее окончательному формированию. Свинец большинства рудных залежей имеет сложную историю, включающую, например, период пребывания в мантии μ_1 , период пребывания в коре μ_2 , возможно, сопровождавшийся метаморфизмом μ_3 , эрозией и седиментацией μ_4 , прежде чем он был извлечен во время вулканического цикла или под воздействием горячих рассолов и сосредоточен в рудной залежи.

Изменение, например, содержания ^{206}Pb и ^{238}U может быть описано следующими выражениями:

$$d^{206}\text{Pb}/dt = ^{238}\text{U} - L(t) (^{206}\text{Pb}) + G(t), \quad (4)$$

где $L(t)$ — потеря ^{206}Pb , $G(t)$ — приток ^{206}Pb из внешних источников.

$$d^{238}\text{U}/dt = ^{238}\text{U} - L'(t) (^{238}\text{U}) + G'(t), \quad (5)$$

где $L'(t)$ — потеря ^{238}U помимо радиоактивного распада $G'(t)$ приток ^{238}U [1].

Несмотря на эти осложнения, уравнения (1), (2), (3) в прошлом широко использовались для описания в первом приближении эволюции обыкновенного свинца. Термин «обыкновенный свинец» относится к свинцу, который эволюционирует в условиях, когда отношения U/Pb и Th/Pb никогда не выходят за пределы, наблюдаемые в обычных породах земной коры (U/Pb=0,05—1, Th/Pb=1—10). Такой свинец обычно обнаруживается в валовых пробах, в полевых штатах и в сульфидах.

Кроме констант радиоактивного распада эти уравнения требуют знания изотопных отношений первичного свинца и времени T . Геологические процессы стерли все следы первичного свинца Земли, так что шансы найти на Земле первичный свинец крайне малы. Однако если допустить совместное происхождение Солнечной системы и метеоритов, можно надеяться на присутствие первичного свинца в свободных от U и Th фазах метеоритов. Действительно, Паттерсон [24] впервые наблюдал в троилите из метеорита Каньон-Дьябло с крайне малой концентрацией U и Th самые низкие изотопные отношения свинца: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Возраст Земли T был определен по изотопным отношениям свинца из метеоритов с различными значениями U/Pb [27, 25, 26]. Таким образом, T указывает на время, когда Солнечная система с едиными значениями отношений U/Pb и Th/Pb и изотопически гомоген-

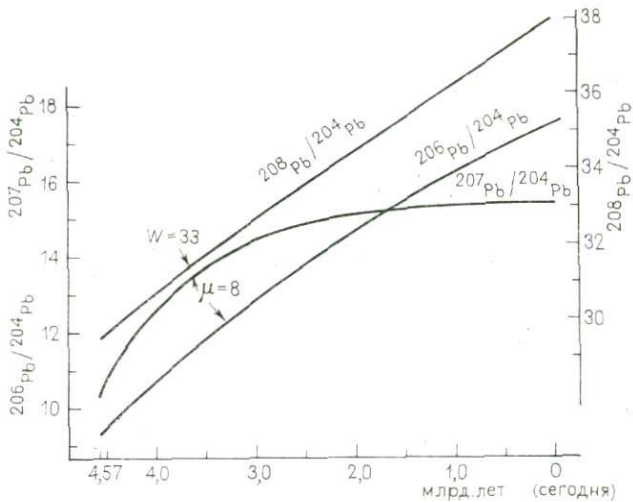


Рис. 1. Эволюция изотопных отношений свинца во времени ($\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$, $W = {}^{232}\text{Th}/{}^{204}\text{Pb}$)

ным свинцом претерпела отчетливую дифференциацию на тела с различной величиной отношений U/Pb и Th/Pb .

Хотя указанные допущения в последнее время подвергаются сомнению (см. соответствующие ссылки в [9]), представляется, что в первом приближении они все еще являются удовлетворительными.

Уравнения (1), (2), (3) и (6) можно использовать для вычисления возраста Земли, если известен точный возраст одностадийного свинца. Теоретически можно избежать трудностей, связанных с определением возраста свинца, используя свинец с возрастом 0 млн. лет, как, например, свинец из марганцевых конкреций или из вулканических пород. Однако и при этом остается проблема нахождения одностадийного свинца. При выведении среднего состава гипотетического современного свинца необходимо принимать в расчет распределение свинца в пределах различных геохимических областей Земли [6, 35, 9].

Используя уравнения (1), (2), (3), можно построить кривую эволюции изотопных отношений свинца с течением времени для данных значений μ и W (рис. 1). Этот рисунок нельзя использовать для получения значений модельного возраста исходя из измеренных изотопных отношений, например, в галените, потому что нам не известны значения μ и W , при которых свинец эволюционировал начиная с времени T и до отделения от U и Th во время t .

В уравнениях (1) и (2) в качестве неизвестных фигурируют μ и t ; исключить μ можно, разделив уравнение (2) на (1):

$$\frac{({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_t - b_0}{({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_t - a_0} = \frac{1}{137,88} \cdot \frac{e^{\lambda_7 T} - e^{\lambda_7 t}}{e^{\lambda_6 T} - e^{\lambda_6 t}} \quad (6)$$

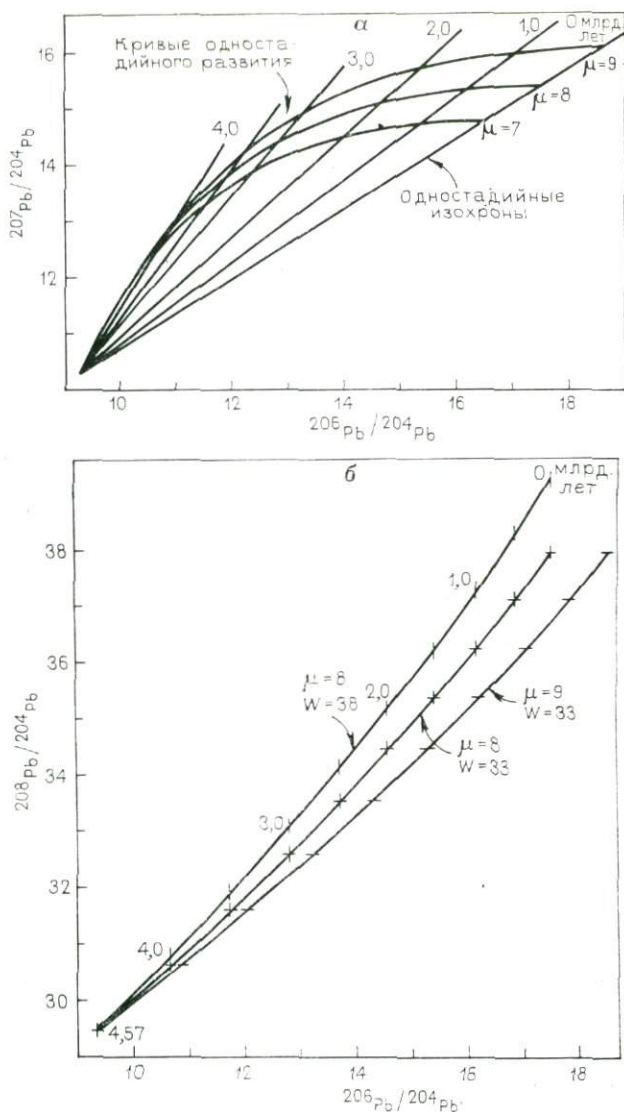


Рис. 2. Диаграмма свинца, эволюционирующего в интервале времени от t до t_0 .

Диаграммы в координатах: а — $^{207}\text{Pb}/^{234}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Показаны кривые развития свинца при разных значениях параметра μ и одностадийные изохроны [уравнение (6)]; б — $^{208}\text{Pb}/^{234}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Показаны кривые развития свинца [уравнения (1) и (3)] для различных пар значений μ и W .

Это уравнение прямой линии, так называемой изохроны:

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}_t} = b_0 + \frac{1}{137,88} \cdot \frac{e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_1 t}}{e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_1 t}} \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - a_0 \right). \quad (7)$$

Свинец, эволюционирующий в интервале времени от T до t в резервуарах с различными значениями μ дает точки, которые ложатся на диаграмме с координатами $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ на прямую линию, проходящую через a_0 и b_0 (рис. 2).

1. МОДЕЛИ ЭВОЛЮЦИИ СВИНЦА

Модель эволюции свинца, предложенная Хоутермансом [18] и Холмсом [15, 16, 17], известная как модель Холмса — Хоутерманса, допускает, что свинец начиная с времени T эволюционировал в условиях системы, закрытой в химическом отношении, но с различными величинами отношения U/Pb . Поэтому по этой модели предполагается пучок кривых эволюции, берущих начало во время T в точке, определяемой свинцом из троилита метеорита Каньон-Дьябло. Значения модельного возраста были затем рассчитаны по уравнению (6).

Стентон и Рассел [36] отметили, что в некоторых стратифицированных (согласно залегающих) свинецсодержащих сульфидных месторождениях, рассматривавшихся как месторождения островодужного или подводновулканического происхождения, изотопный состав свинца однородный и, будучи нанесен на обе $\text{Pb}-\text{Pb}$ диаграммы, дает кривую, хорошо совпадающую с кривой эволюции по одностадийной модели. Значения модельного возраста таких месторождений, вычисленные по уравнениям (1), (2), (3), достаточно хорошо согласуются со значениями возраста, определенными другими методами. Такой свинец поэтому был назван одностадийным, причем считали, что он мантийного происхождения. По геологическим условиям только мантию можно было бы представить в качестве резервуара, гомогенного в отношении U , Th и Pb , тогда как земная кора слишком гетерогенна для того, чтобы дать упорядоченное расположение экспериментальных точек без широко проявленных процессов перемешивания до времени рудоотложения.

Экспериментальные точки, полученные по свинцам из залежей жильного типа, на $\text{Pb}=\text{Pb}$ диаграммах ложатся вразброс, и модельные возрасты не согласуются с известными значениями возраста. Это объясняют коровым происхождением свинца, который, очевидно, эволюционировал в несколько стадий и подвергался часто неполному перемешиванию до отложения, что бывает видно из вариаций изотопных отношений свинца, наблюдаемых в пределах одного месторождения [11].

Концепция одностадийной эволюции изотопных составов свинца, на которой основываются модели Холмса — Хоутерманса, Рассела и других, была уже давно подвергнута критическому рассмотрению [32] и в настоящее время она уже практически не применяется. Анализы вулканических пород из океанических областей показали, что мантию нельзя рассматривать как однородный резервуар в отношении U , Th и Pb .

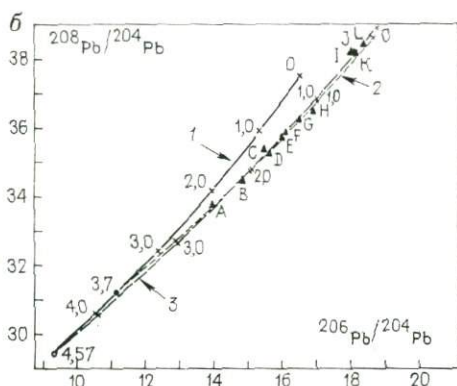
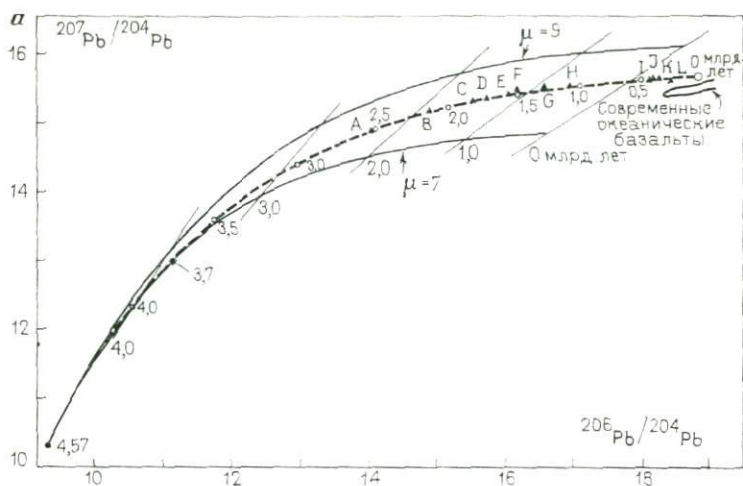


Рис. 3. Экспериментальные точки рудных галенитов, по которым определялась кривая одностадийного развития свинца.

С получением новых данных по изотопному составу свинца из троилита метеорита Каньон-Дьябло модельные возрасты всех фанерозойских месторождений становятся отрицательными. Штриховые линии представляют кривую двухстадийного развития свинца, предложенную Стейси и Крамерсом [35], и кривую с непрерывно возрастающими значениями μ и W , предложенную Каммингом и Ричардсом [9] (масштаб рисунка позволяет разделить обе кривые только на диаграмме (рис. (б) в координатах $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$).

А — Женевское озеро, В — Кобальт, С — Садбери, D — юго-западная Финляндия, Е — Брокен-Хилл, F — Маунт-Айза, G — Сулливан, H — Балмат, I — Кептинс-Флат, J — Кобар, K — Батхерст, L — Холд-Пик.

1 — кривая одностадийного развития при $\mu=7$, $W=31.5$; 2 — кривая двухстадийного развития [35] при $\mu=7.19$, $W_1=33.21$, $t_1=3.7$ млрд. лет; $\mu_2=9.74$, $W_2=36.84$; 3 — по [9] при $\mu=i(t)$, $W=i(t)$.

Был предложен ряд более сложных моделей, исходящих из концепции тектоники плит и включающих процессы дифференциации и перемешивания вещества [19, 3, 30, 4, 34, 29, 31, 7, 37].

Существенное продвижение вперед было обусловлено появлением абсолютных стандартов изотопного состава свинца, ус-

вершенствованиями методики измерения изотопных отношений свинца, что уменьшило неопределенность неконтролируемого изотопного фракционирования в масс-спектрометре и, наконец, уточнением изотопного состава первичного свинца в метеорите Каньон-Дьябло [39]. Новые значения изотопных отношений свинца в троилите из этого метеорита сместили линию эволюции для одностадийных свинцов таким образом, что исчезла возможность совмещения данных рудного свинца стратифицированных залежей с линией эволюции так, чтобы модельные возрасты, особенно для фанерозойских залежей, согласовывались с их стратиграфическим возрастом (рис. 3).

Для того чтобы согласовать данные по свинцам стратифицированных руд с уточненными кривыми эволюции, предложено две модели. Стейси и Крамерс [35] предложили модель с двухстадийной кривой эволюции. Приблизительно 3,7 млрд. лет назад произошла первая основная дифференциация Земли на кору и мантию, в силу чего кора оказалась обогащенной U и Th по отношению к мантии. Проявление более поздней дифференциации в пределах коры или мантии в большой степени затушевывается процессами смешивания. Считают, что смешивание мантийного и корового свинца имеет второстепенное значение, но пренебречь им нельзя (см. рис. 3). Природа требуемого моделью фундаментального события не ясна. Названные авторы утверждают, что время проявления события 3,7 млрд. лет назад может представлять собой только аппроксимацию для продолжительного периода формирования коры, который закончился примерно 2,5 млрд. лет назад.

Камминг и Ричардс [9] предложили другую модель, аналогичную модели Синха и Тилтона [34], по которой μ и W возрастают во времени линейно:

$$\mu(t) = \mu(1 - \epsilon t);$$

$$W(t) = W(1 - \epsilon' t);$$

$$\epsilon = 0,050 \cdot 10^{-9} \text{ год}^{-1}, T = 4,509 \text{ млрд. лет};$$

$$\epsilon' = 0,037 \cdot 10^{-9} \text{ год}^{-1}.$$

В данной модели проводятся кривые эволюции через экспериментальные точки по свинцу из Каньон-Дьябло и Каптинс-Флат (Австралия) — стратиформного силурийского Pb-Zn-Cu месторождения, которому придается возраст 430 млн. лет. Принимается современное значение μ , чтобы получить наилучшее согласие для различных пар T и t . Непрерывное линейное возрастание значений μ и W может быть связано с непрерывным процессом дифференциации; однако непрерывное линейное возрастание содержаний U и Th в коре не может продолжаться постоянно.

Обе модели дают значения возраста для стратифицированных сульфидных месторождений, хорошо согласующиеся со

значениями возраста, полученными другими геохронологическими методами (см. рис. 3). Следует отметить, что обе модели основаны на изотопных отношениях свинца по ограниченному числу стратифицированных рудных месторождений (Кобальт, Онтарио, и месторождения юго-западной Финляндии — эпигенетические, сводка по этим месторождениям дана в [22]), которые, как ранее считалось, на основании их геологического положения, а также свинцово-изотопных данных, содержат свинец мантийного происхождения. Согласно модели, предложен-

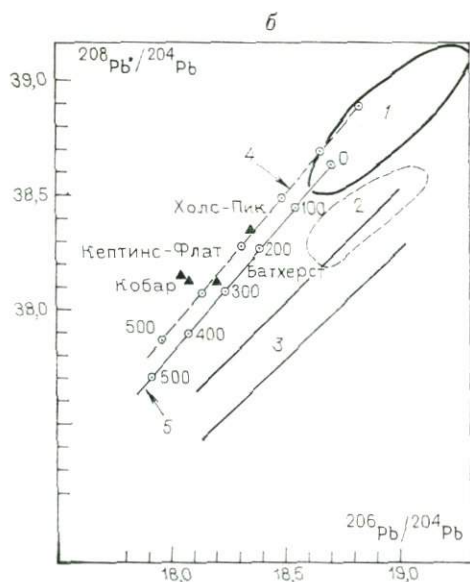
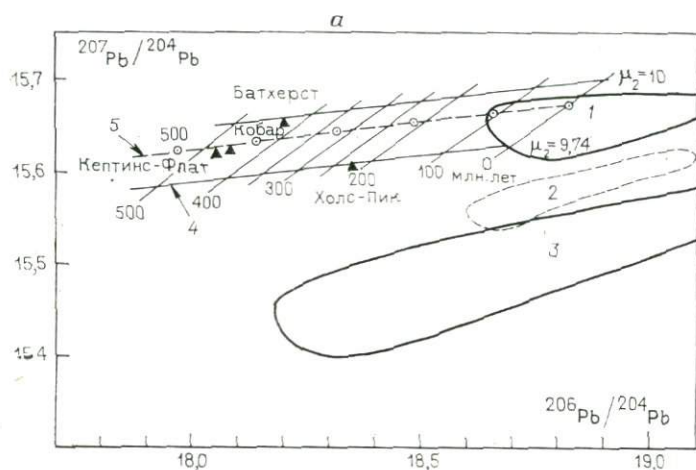


Рис. 4. Экспериментальные точки по некоторым фанерозойским стратифицированным рудам, современным океаническим базальтам [7, 37], пелагическим осадкам [28] и осадкам, рудам и базальтам Красного моря [10].

1 — современные пелагические осадки; 2 — осадки Красного моря; 3 — современные океанические базальты; 4 — по [35]; 5 — по [9].

ной Стейси и Крамерсом [35], свинец этих месторождений представляет собой средний коровый свинец, а согласно модели Камминга и Ричардса [9], свинец, вероятно, является смесью корового и мантийного свинца с преобладанием первого. Доу и Зартман [2] предложили модель, которая описывает эволюцию кривой нарастания свинца, определяемой свинцом из стратифицированных и стратиформных месторождений как следствие неоднократного процесса смешивания во время орогений.

Следует иметь в виду, что обе модели могут оказаться не объективными, поскольку стратифицированные и стратиформные рудные залежи, для которых в то время, когда рождались эти модели, имелись надежные данные по изотопам свинца, были ограничены северо-американскими и австралийскими месторождениями. Последние исследования [21] по месторождениям Южной Африки указывают на то, что могут существовать большие региональные вариации значений μ .

В отличие от корового свинца, свинец из океанических базальтов развивался в мантии в условиях с низким значением μ . Однако большие вариации значений μ и W в мантии существуют, что особенно хорошо видно на изотопных данных по свинцу с океанических островов и поднятий, где часто отмечаются значения μ и W более высокие чем среднекоровые [14, 38, 37, 7]. Эти вариации значений μ и W относительно поздние в истории Земли, так что различие мантийного и корового свинца возможно. Заслуживает внимания то, что свинец некоторых стратифицированных сульфидных месторождений, отвечающих обстановке островных дуг (Япония) [33] и океанических рифтов (Красное море) [10], содержит заметную или даже преобладающую долю мантийного компонента (рис. 4).

2. «АНОМАЛЬНЫЙ» МНОГОСТАДИЙНЫЙ СВИНЕЦ, ВТОРИЧНЫЕ ИЗОХРОНЫ, ЛИНИИ СМЕШИВАНИЯ

Термин «аномальный» свинец обычно относится к любому неодностадийному свинцу. Вероятно, можно с уверенностью сказать, что в геологическом образце одностадийный свинец никогда не будет обнаружен. Следовательно, этот термин мог быть и отброшен, поскольку все свинцы являются аномальными. Однако он может оказаться полезным в различении свинца, который можно объяснить простыми моделями, такими как модель Стейси и Крамерса [35] или Камминга и Ричардса [9], от свинца, который развивался более сложным образом.

Во многих работах по изучению изотопов свинца, особенно из рудных залежей жильного типа, отмечается наличие линейного расположения экспериментальных точек на одной или на обеих Pb-Pb диаграммах. Они могут оказаться линиями смешивания или иметь значение изохрон. В обоих типах диаграмм прямые линии образованы при неполном смешивании двух

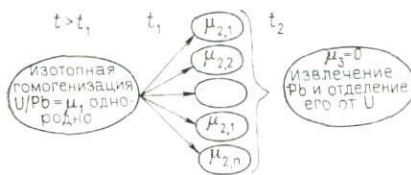


Рис. 5. Схема образования U-Pb подсистем со значениями μ от $\mu_{2,1}$ до $\mu_{2,n}$ во время t_1 путем фракционирования Pb и отделение его от U.

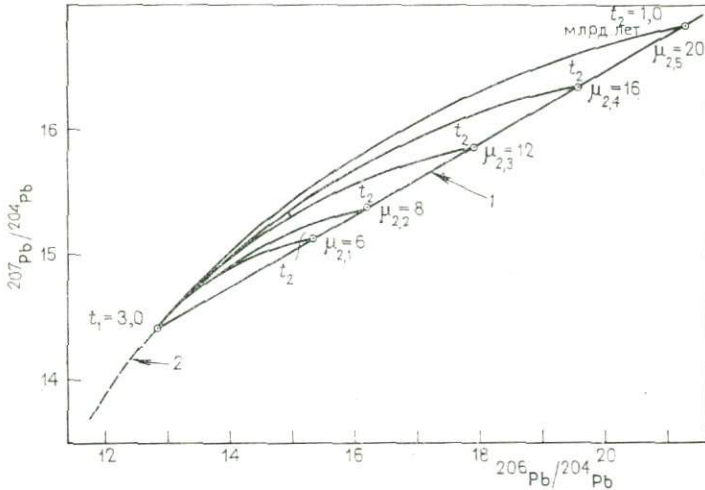


Рис. 6. Кривые развития для подсистем с различным μ_{2i} показаны для временного интервала t_1-t_2 .

Во время t_2 экспериментальные точки сгруппируются вокруг изохроны, проходящей через t_1 и t_2 . 1 — изохрона t_1-t_2 ; 2 — кривая развития для резервуара с однородным U/Pb ($\mu_1=8$) в интервале времени t_2-t_1 .

различных обыкновенных свинцов. В этом случае наклон линии не имеет возрастного значения. Изохроны, со своей стороны, могут образовываться двумя путями.

1. В какое-то время t , предшествующее времени t_1 , произошла изотопная гомогенизация, например, при магматическом процессе. Во время t_1 процессы дифференциации привели к образованию различных подсистем, причем каждой подсистеме присуще свое собственное значение μ (от $\mu_{2,1}$ до $\mu_{2,n}$) (рис. 5, 6). Во время t_2 Pb был извлечен из этих подсистем и отделен от U и Th. Следовательно, уравнения (1) и (2) могут быть переписаны следующим образом:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{t_{2i}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} + \mu_{2i} (e^{\lambda_2 t_2} - e^{\lambda_2 t_1}); \quad (8)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{t_{2i}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} + \frac{\mu_{2i}^{\lambda_1}}{137,88} \cdot (e^{\lambda_1 t_2} - e^{\lambda_1 t_1}). \quad (9)$$

Объединив оба уравнения, получим уравнение прямой линии:

$$\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{t_{2i}} = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} + \frac{1}{137,88} \cdot \frac{e^{\lambda_5 t_1} - e^{\lambda_5 t_2}}{e^{\lambda_8 t_1} - e^{\lambda_8 t_2}} \times \left[\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{t_{2i}} - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{t_1} \right]. \quad (10)$$

2. Радиогенный свинец развивается, начиная с времени t_1 до времени t_2 , в системе со значением $\mu = \infty$, т. е. свободной от ${}^{204}\text{Pb}$, например, в урановых рудах или таких минералах, как циркон или монацит. Во время t_2 $\text{Pb}_{\text{рад}}$ или часть его извлекается и добавляется к гомогенному обыкновенному свинцу, с которым он, однако, смешивается не полностью (рис. 7). Линия смешивания также будет иметь временное значение, причем наклон линии (тангенс угла наклона) равен изотопному ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ в радиогенном компоненте свинца:

$$s = \frac{\Delta ({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})}{\Delta ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})} = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{рад}} = \frac{1}{137,88} \cdot \left(\frac{e^{\lambda_5 t_1} - e^{\lambda_5 t_2}}{e^{\lambda_8 t_1} - e^{\lambda_8 t_2}}\right). \quad (11)$$

Следует отметить, что на диаграмме с координатами ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$, линейное расположение не обязательно наблюдается в обоих случаях. В первом случае фракционирование U и Pb не зависит от фракционирования U и Th, а во втором U/Th в системе с $\mu = \infty$ может не быть одним и тем же во всех частях системы.

Из уравнения (11) можно рассчитать либо t_1 , либо t_2 . В случае первом (см. рис. 5) t_1 — возраст исходной породы, из которой во время t_2 в процессе минерализации был извлечен свинец. В случае 2 (см. рис. 7) t_1 — возраст источника радиогенного компонента. В обоих случаях t_2 отвечает времени минерализации, если отложение свинца происходит сразу же после экстракции.

Если ни t_1 , ни t_2 не известны, тогда можно допустить, что $t_1 \rightarrow t_2$ ($=t_i$), и формула для величины наклона примет вид:

$$s = \frac{1}{137,88} \cdot \frac{\lambda_5 e^{\lambda_5 t_i}}{\lambda_8 e^{\lambda_8 t_i}}. \quad (12)$$

Здесь t_i — максимальный возраст минерализации и минимальный возраст источника, из которого развивается свинец. Многостадийные свинцы строго рассматриваются в работе [13].

Два примера послужат иллюстрацией к использованию дан-



Рис. 7. Схема, показывающая, каким образом Pb-Pb изохрона может быть получена при неполном смешивании гомогенного обыкновенного свинца с радиогенным свинцом без примеси ${}^{204}\text{Pb}$.

ных по изотопам свинца и U-Pb систематики в решении проблем, связанных с происхождением металлов в рудах и петрогенезисом.

3. УРАНОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ РАЙОНА БИВЕРЛОДЖ [САСКАЧЕВАН, КАНАДА]

Этот пример демонстрирует пользу, которую может принести комбинация U-Pb анализа урановых минералов и изотопного анализа свинца ассоциирующих с ними свинецсодержащих минералов [20].

На рис. 8 нанесены данные анализа урановой смолки. Разброс экспериментальных точек с очевидностью показывает, что история урановой минерализации сложная. Однако для одной группы образцов из изотопных U=Pb данных может быть выведена относительно простая история. Этим образцам свойственны следующие характерные черты, которых нет у других: 1) урановые смолки являются массивными; размером в 1 см или более, 2) они не проявляют никаких признаков окисления и 3) они сопровождаются небольшими количествами сульфидов, а гематит отсутствует. Расположение экспериментальных точек указывает на время отложения 1780 ± 20 млн. лет назад и на эпизодическую потерю свинца в недавнем прошлом.

Однако тонкозернистая урановая смолка, ассоциирующая с сульфидами и (или) оксидами и часто подвергавшаяся сильному окислению, дала значения кажущегося возраста, указывающие на более сложную историю. Если придерживаться моделей эпизодической потери свинца, этим данным должно отвечать событие, происшедшее между 900 и 1200 млн. лет назад, другое — около 700 млн. лет назад и, наконец, событие, близкое к современному. Изотопные отношения свинца галенита и клаустолита независимо указывают на событие, происшедшее 900—1200 млн. лет назад.

На рис. 9 представлены изотопные отношения свинца из образцов галенита и клаустолита, ассоциирующих с урановыми минералами. Большой части образцов свойствен значительный избыток радиогенных изотопов ^{206}Pb и ^{207}Pb . Можно с достаточными основаниями допустить, что этот избыточный свинец происходит из урановой смолки, которая проявляет несомненные признаки потери свинца. Превалирующая в этом случае ситуация подобна той, которая показана на рис. 7. Наклон линии, аппроксимирующей расположение точек, равен $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, существовавшему в урановой смолке во время потери свинца. Поэтому можно воспользоваться уравнением (11) и рассчитать t_2 — время потери свинца. Имея из диаграммы с конкордией t_1 , равное 1780 млн. лет, получаем для t_2 значение 1140 ± 50 млн. лет.

Отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ сравнительно малы, варьируя от 35 до 44, и только для двух образцов — от 40 до 44. Низкое со-

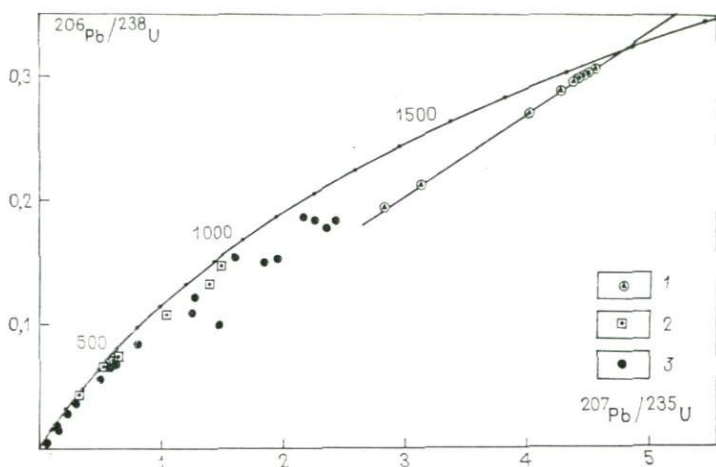


Рис. 8. Конкордия и экспериментальные точки по урановым минералам из эпигенетических месторождений жильного типа района Биверлодж (Саскачеван, Канада) [20].

1 — массивная урановая смолка почти без сульфидов; урановая смолка не окислена, гематит отсутствует; 2 — урановая смолка, сросшаяся с гематитом; 3 — урановая смолка, часто тонкозернистая и(или) сросшаяся с сульфидами. Урановая смолка с кажущимся возрастом менее 500 млн. лет, часто сильно окислена

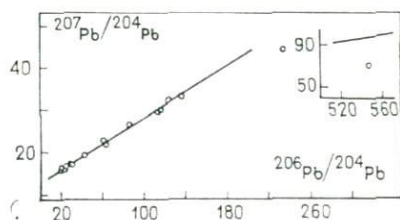


Рис. 9. Изотопные отношения свинца в образцах галенита и клаустолита, сопровождающих урановую минерализацию в районе Биверлодж (Саскачеван, Канада) [20].

держание торогенного изотопа свинца, как видно из изотопных анализов свинца урановой смолки, также подтверждает происхождение избыточного ураногенного свинца из урановой смолки.

Интересно, что экспериментальные точки по всем образцам урановой смолки, сросшейся с гематитом, ложатся на диаграмме (см. рис. 8) левее и тем самым позволяют предполагать большой вынос свинца около 1100 млн. лет назад из урановой смолки с возрастом 1780 млн. лет, или новую кристаллизацию оксида урана 1100 млн. лет назад.

Данные по урановой смолке со Pb-Pb возрастaми, меньшими чем 1100 млн. лет, позволяют предположить одно или более событий, происшедших менее чем 1100 млн. лет назад. Один из образцов дал в пределах аналитических неопределенностей конкордантные значения возраста около 270 млн. лет. Единственным событием, которое произошло в этом районе примерно в это время, является подъем коры к западу от Гуд-

зонова залива до шт. Иллинойс. Чувствительность U-Pb систем в урановой смолке к событиям, не зарегистрированным другими изотопными системами, по-видимому, связана с нахождением минерала в разломах, которые были активизированы во время событий, никак не отражавшихся в породах вне разломов. Во время таких периодов активизации U-Pb система урановой смолки могла легко вновь стать открытой под действием циркулирующей воды и изменения окислительно восстановительных условий.

Из рис. 9 видно, что не все экспериментальные точки по га-ленииту ложатся на прямую линию. Данные по двум образцам находятся ниже аппроксимирующей прямой. Отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в радиогенном компоненте свинца здесь очевидно ниже, чем в большинстве образцов, что тем самым указывает на дополнительную потерю свинца позже 1140 млн. лет назад.

Исследование такого рода демонстрирует, каким образом U-Pb и свинцовоизотопные исследования дополняют друг друга. Аналогичный пример имеется в работе [7].

4. СВИНЦОВОИЗОТОПНЫЕ ПРОВИНЦИИ НА ЗАПАДЕ США

Зартман [42] убедительно продемонстрировал связь между изотопными характеристиками свинца из магматических пород мезозойского и третичного возраста и связанного с ними рудного свинца из гидротермальных рудопроявлений, с одной стороны, и геотектонической обстановки — с другой.

Ограничиваясь сравнением с молодыми породами, удастся избежать многих неопределенностей, возникающих при коррекции изотопного состава свинца на радиоактивный распад U и Th, который происходит *in situ* в породах со времени их кристаллизации. Коррекция основана на допущении замкнутости U-Pb и Th-Pb систем. Такое допущение может быть, конечно, проверено анализом ряда образцов когенетичных пород и обработкой данных аналогично тому, как это делается в Rb-Sr изохронном методе. Однако невыполнение условий замкнутости системы не вносит большой неопределенности в случае молодых пород. Поэтому рудный свинец и свинец из породы можно сравнивать с большой степенью уверенности.

Кроме того, сравнительно короткий временной интервал, около 200 млн. лет, допускает только небольшие чисто временные вариации изотопных отношений.

Как можно увидеть из рис. 10, вариации в изотопном составе намного превосходит любые вариации, которые являлись бы исключительно результатом различий в возрасте образцов. Следовательно, эти вариации отражают долговременные изменения отношения U/Pb и Th/Pb в исходном веществе, из которого происходила магма.

На рис. 10 представлены три поля изотопного состава свинца, отвечающие трем различным районам запада США.

Интерпретация Зартмана основывается на особенностях распределения U и Pb в литосфере Земли. Нижняя кора, т. е. породы гранулитовой фации, обеднена ураном по отношению к Pb и Th, тогда как породы верхней коры обогащены U по отношению к Pb. Поведение тория в настоящее время известно не так хорошо. Мантия относительно коры обеднена всеми тремя элементами.

Район I (см. рис. 10) подстилается мощной докембрийской корой с временем консолидации 2,7 и 1,8 млрд. лет назад. Если процесс генерации магмы затрагивает нижнюю кору, тогда свинец должен отражать древнее обеднение ураном в виде замедленного накопления ураногенных изотопов свинца. Такая изотопная картина действительно наблюдается в мезозойских и третичных магматических породах.

Подобная изотопная картина характерна и для свинца в большинстве ассоциирующих гидротермальных рудопроявлений. Незначительная часть образцов свинца содержит, однако, более радиогенный свинец. Такие образцы происходят из небольших рудопроявлений в ограниченном районе, соответствующие экспериментальные точки на диаграмме $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ часто проявляют линейное расположение. Наклон этих прямых отвечает возрасту консолидации фундамента.

Район II характеризуется наличием разреза более чем в 15 км миогеосинклинальных осадков позднедокембрийского фанерозойского возраста. Докембрийские породы кристаллического фундамента фактически в этом районе неизвестны. Правдоподобным кажется предположение, что материал миогеосинклинальных осадков представляет собой эродированный фундамент, т. е. верхнекоровое вещество. Верхнекоровые породы обогащены ураном по сравнению с нижнекоровыми или мантийными породами [11]. Поэтому со временем они генерируют избыток $\text{Pb}_{\text{рад}}$. Сравнительно радиогенная природа свинца

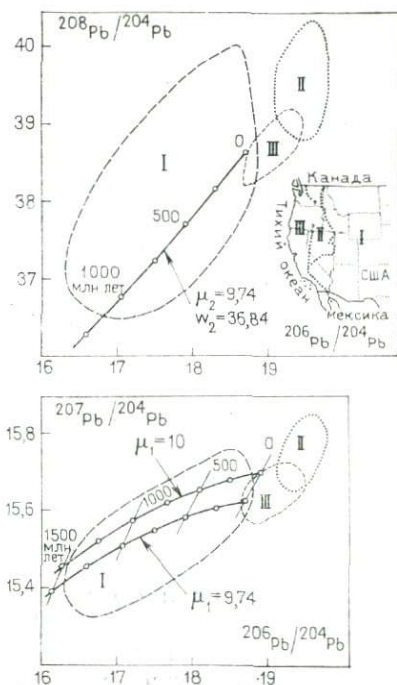


Рис. 10. Точки изотопных отношений свинца мезозойских и третичных магматических пород на западе США.

Районы I, II и III образуют на обеих Pb=Pb диаграммах соответствующие поля (все три поля содержат более 240 анализов). Эти районы различаются в геотектоническом отношении.

из района II позволяет предположить верхнекоровое происхождение осадочных образований. Поскольку магмы обычно генерируются на глубинах, значительно превышающих 15 км, можно допустить, что мантийный компонент присутствует, но по сравнению с верхнекоровым компонентом он пренебрежимо мал. Однообразный характер изотопных данных наблюдается, по-видимому, от смешивания U, Th и Pb во время осадконакопления. В пределах района II рудные свинцы и свинцы из пород неразличимы и, вероятно, происходят из одного и того же источника.

Хорошее соответствие между рудными свинцами и свинцами из пород наблюдается также в районе III. В пределах этого района развит мощный разрез эвгеосинклинальных пород мезозойского и третичного возраста. Свинец имеет сходство со свинцом современных океанических осадков, который, как полагают, представляет собой хорошее среднее корового и мантийного свинца.

Идея корреляции свинцовоизотопных данных с геотектонической обстановкой развивалась затем Доу и Зартманом [12]. Подобные работы дают важную информацию по вопросам генерации магмы и об источнике металлов в рудных залежах.

Мы благодарим д-ров Джорджа Тилтона и Дитера Гебауэра, внимательно прочитавших рукопись и внесших полезный вклад, позволивший улучшить содержание работы.

Литературу до 1970 г. см. в работе Доу [12]. Нижеследующий список основной литературы далеко не полон.

ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ РУД

Doe B. R., Deleveau M. H. Source of lead in southeast Missouri galena ores. *Econ. Geol.* 67, 409—425, 1972.

Doe B. R., Stacey J. S. The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. *Econ. Geol.* 69, 757—776, 1974.

Dymond J., Corliss J. B., Heath G. R., Field C. W., Dasch E. J., Veeh H. H. Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean. *Bull. Geol. Soc. Am.* 84, 3355—3372, 1973.

Farquharson R. B., Richards J. R. U-Th-Pb systematics related to igneous rocks and ore Pb, Mount Isa, Queensland. *Miner. Deposita* 9, 339—356, 1974.

Gulson B. L. Differences in lead isotope composition in the stratiform McArthur zinc-lead-silver deposits. *Miner. Deposita* 10, 277—286, 1975.

Gulson B. L. Exploration and mapping around a base metal sulfide deposit using trace lead isotopes. *Miner. Deposita* 11, 1—5, 1976.

Hills J. H., Richards J. R. Pitchblende and galena ages in the Alligator Rivers region, Northern Territories, Australia. *Miner. Deposita* 11, 133—154, 1976.

Houtermans F. G. Die Bleimethoden der geologischen Altersbestimmung. *Geol. Rundsch.* 49/1, 168—196, 1960.

Köppel V., Saager R. Lead isotope evidence on the detrital origin of Witwatersrand pyrites and its bearing on the provenance of the Witwatersrand gold. *Econ. Geol.* 69, 318—331, 1974.

Kuo S.-L., Folinsbee, R. E. Lead isotope geology of mineral deposits spatially related to the Tintina Trench, Yukon Territory. *Econ. Geol.* 69, 806—813, 1974.

Lancelot J., Sarazin G., Allègre C. J. Composition isotopique du plomb et

du soufre des galènes liées aux formations sédimentaires. Interpretations géologiques et géophysiques. Contrib. Mineral. Petrol. 32, 315—333, 1971.

Lougnon J., Duthou J.-L., Lasserre M. Les gisements plombozincifères du seuil du Poitou et de sa bordure limousine. Bull. Bur. Rech. Geol. Minières, Sect. 11, 5, 453—476, 1974.

Mitchell R. H., Krouse H. R. Isotopic composition of sulfur and lead in galena from the Greenhow-Skyreholme arc, Yorkshire, England. Econ. Geol. 66, 243—251, 1971.

Ozarel J. M., Glawson W. F., Russell R. D. An integrated model for lead isotopic evolution for samples from the Canadian shield. Can. J. Earth Sci. 10, 529—537, 1973.

Reynolds P. H. A U-Th-Pb lead isotope study of rocks and ores from Broken Hill, Australia. Earth Planet. Sci. Lett. 12, 215—223, 1971.

Reynolds P. H., Sinclair A. J. Rock and ore-lead isotopes from the Nelson batholith and the Kootenay Arc, British Columbia, Canada. Econ. Geol. 66, 259—266, 1971.

Richards J. R. Major lead ore bodies—Mantle origin? Econ. Geol. 66, 425—434, 1971.

Richards J. R. Lead isotope data on three North Australian galena localities. Miner. Deposita 10, 287—301, 1975.

Rye D. M., Doe B. R., Deleveau M. H. Homestake Gold Mine, South Dakota: II Lead isotopes, mineralization ages and source of lead in ores of the Northern Black Hills. Econ. Geol. 69, 814—822, 1974.

Saager R., Köppel V. Lead isotopes and trace elements from sulfides of Archean Greenstone belts in South Africa—a contribution to the knowledge of the oldest known mineralizations. Econ. Geol. 71, 44—57, 1976.

Sangster D. F. Isotopic studies of ore leads in the Hanson Lake—Flin Flon—Shaw Lake mineral belt, Saskatchewan and Manitoba. Can. J. Earth Sci. 9, 500—513, 1972.

Sato K. Unilateral isotopic variation of Miocene ore leads from Japan. Econ. Geol. 70, 800—805, 1975.

Small W. D. Isotopic composition of selected ore leads from northeastern Washington. Can. J. Earth Sci. 10, 670—678, 1973.

Thorpe R. Lead isotope evidence on the genesis of the silverarsenide vein deposits of the Cobalt and Great Bear Lake areas, Canada. Econ. Geol. 69, 777—791, 1974.

Zartman R. E., Stacey J. S. Lead isotopes and mineralization ages in the Belt supergroup rocks, northwestern Montana and northern Idaho. Econ. Geol. 66, 849—860, 1971.

ИЗОТОПЫ СВИНЦА В ПОРОДАХ ЗЕМНОЙ КОРЫ И В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ КОНТИНЕНТОВ И ОСТРОВНЫХ ДУГ

Armstrong R. L., Cooper J. A. Lead isotopes in island arcs. Bull. Volcanol. 35/1, 27—63, 1971.

Church S. E. Limits of sediment involvement in the genesis of orogenic volcanic rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 39, 17—32, 1973.

Church S. E., Tilton G. R. Lead and strontium isotopic studies in the Cascade Mountains: bearing on andesite genesis. Bull. Geol. Soc. Am. 84, 431—454, 1973.

Cumming G. L., Tsong F. Variation of the isotopic composition of volatilized lead and the age of the western granodiorite, Yellowknife, Northwest Territories. Can. J. Earth Sci. 12, 558—573, 1975.

Doe B. R., Deleveau M. H. Variations in lead isotopic compositions in Mesozoic granitic rocks of California: A preliminary investigation. Bull. Geol. Soc. Am. 84, 3513—3526.

Kramers J. D. Lead and strontium isotopes in Cretaceous kimberlites and mantle-derived Xenoliths from Southern Africa. Earth Planet. Sci. Lett. 34, 419—432, 1977.

Lancelot J. R., Allegre C. J. Origin of carbonatite magma in the light of the U-Th-Pb isotope system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 233—238, 1974.

Lipman P. W., Doe B. R., Hedge C. E., Steven T. A. Petrologic evolution of the San Juan volcanic field, southwestern Colorado: Pb and Sr isotope evidence. *Bull. Geol. Soc. Am.* 89, 59—82, 1978.

Manton W. I., Tatsumoto M. Some Pb and Sr isotopic measurements on eclogites from the Roberts Victor mine, South Africa, *Earth Planet. Sci. Lett.* 10, 217—226, 1971.

Moorbath S., Park R. G. The Lewisian of the southern region of the Scottish mainland. *Scott. J. Geol.* 8, 51—74, 1971.

Oversby V. M. Genetic relations among the volcanic rocks of Reunion: Chemical and lead isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1167—1179 (1972).

Robertson D. K., Folinsbee R. E. Lead isotope ratios and crustal evolution of the Slave Craton at Ghost Lake, Northwest Territories. *Can. J. Earth Sci.* 11, 819—827 (1974).

Vollmer R. Rb-Sr and U-Th-Pb systematics of alkaline rocks: the alkaline rocks from Italy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 283—295 (1976).

Vollmer R. Isotopic evidence for genetic relations between acid and alkaline rocks in Italy. *Contrib. Mineral. Petrol.* 60, 109—118 (1977).

Zartman R. E., Tera F. Lead concentration and isotopic composition in five peridotite inclusions of probable mantle origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 20, 54—66 (1973).

ИЗОТОПЫ СВИНЦА В ПОРОДАХ ОКЕАНА

Tatsumoto M. Lead isotopes in volcanic rocks and possible oceanfloor thrusting beneath island arcs. *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, 369—376, 1969.

Tatsumoto M. Isotopic composition of lead in oceanic basalts and its implication to mantle evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 38, 63—87 (1978).

ИЗОТОПЫ СВИНЦА В ЛУННЫХ ПОРОДАХ

Tera F., Wasserburg G. J. U-Th-Pb systematics of lunar rocks and inferences about lunar evolution and the age of the Moon. *Proc. 5th Lunar Sci. Conf.*, pp. 1571—1599 (1974).

Unruh D. M., Tatsumoto M. Evolution of mare basalts: the complexity of the U-Th-Pb system. *Proc. 8th Lunar Sci. Conf.*, pp. 1673—1696 (1977).

ДРУГИЕ РАБОТЫ, В ЧАСТНОСТИ, ИЗ СОВЕТСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, А ТАКЖЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО СВИНЦУ МОЖНО НАЙТИ В:

Gmelin. *Handbuch der anorganischen Chemie*, Blei, Teil A2a, Vorkommen, 8. Aufl. Berlin (1976).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allegre C. J., Michard G. *Introduction à la Géochimie*. Paris: Presses Universitaires de France, 220 p. (1973).
2. Antweiler J. C., Doe B. R., Delevaux M. H. Lead isotope and other evidence on the bedrock source of placer gold at Hahns Peak, Colorado. *Econ. Geol.* 67, 302—314, (1972).
3. Armstrong R. L. A model for the evolution of Sr and Pb isotopes in a dynamic Earth. *Rev. Geophysics* 6/2, 175—200, (1968).
4. Armstrong R. L., Hein S. M. Computer simulation of Pb and Sr isotope evolution of the Earth's crust and upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1—18, (1973).
5. Burger A. J., Nicolaysen L. O., de Villiers J. W. L. Lead isotopic com-

positions of Galenas from the Witwatersrand and Orange Free State and their relation to the Witwatersrand and Dominion Reef uraninites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 25—59, (1962).

6. *Chow T., Patterson C. C.* Lead isotopes in manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 17, 21—31, (1959).

7. *Church S. E., Tatsumoto M.* Lead isotope relations in Oceanic Ridge basalts from the Juan de Fuca—Gorda ridge area, N. E. Pacific Ocean. *Contrib. Mineral. Petrol.* 53, 253—279, (1975).

8. *Cumming G. L., Gudjurgis P. J.* Alteration of trace lead isotopic ratios by positive metamorphic and hydrothermal activity. *Can. J. Earth Sci.* 10, 1782—1789, (1973).

9. *Cumming G. L., Richards J. R.* Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 28, 155—171, (1975).

10. *Delevaux M. H., Doe B. R.* Preliminary report on U, Th, and Pb contents and lead isotopic composition in sediment samples from the Red Sea. In: Whitmarsh R. B., et al.: Initial Reports of the deep Sea Drilling project V. XXIII, 1974, pp. 943—946.

11. *Doe B. R.* Lead Isotopes. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 137 pp. (1970).

12. *Doe B. R., Zartman R. E.* Plumbotectonics I, The Phanerozoic. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. Barnes, H. (ed.), in press (1978).

13. *Gale N. H., Mussett A. E.* Episodic uranium-lead models and the interpretation of variations in the isotopic composition of lead in rocks. *Rev. Geophys. Space Phys.* 11, 37—86, (1973).

14. *Gast P. W., Tilton G. R., Hedge C. E.* Isotopic composition of lead and strontium from Ascension and Gough islands. *Science* 145, 1181—1185, (1964).

15. *Holmes A.* An estimate of the age of the Earth. *Nature (London)* 157, 680 pp. (1946).

16. *Holmes A.* A revised estimate of the age of the Earth. *Nature (London)* 159, 127 pp. (1947).

17. *Holmes A.* Lead isotopes and the age of the Earth. *Nature (London)* 163, 453 pp. (1949).

18. *Houtermans F. G.* The isotope ratios in natural lead and the age of uranium. *Naturwissenschaften* 33, 185—186, (1946).

19. *Kanasevich E. R.* The interpretation of lead isotopes and their geological significance. In: *Radiometric Dating for Geologists*, Hamilton, E. L., Farquhar R. M. (eds.). New York: Interscience Publ. (1968).

20. *Köppel V.* Age and history of the uranium mineralization of the Beaverlodge Area, Sask. Geological Survey of Canada, Dept. of Energy, Mines and Resources, paper 67—31. (1968).

21. *Köppel V.* Lead isotope studies of stratiform ore deposits of Namaqualand, Northwest Cape Province, South Africa, and their implications on the age of the Bushmanland Sequence. US Geol. Survey, Open-File Report 78—701, pp. 223—226.

22. *Köppel V., Saager R.* Uranium, Thorium and Lead isotope studies of strata-bound ores. In: *Handbook of Strata-Bound and Strati-Form ore Deposits*, Wolf, K. H. (ed.). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., pp. 267—316 (1976).

23. *Moorbath S., Welke H., Gale N. H.* The significance of lead isotope studies in ancient high-grade metamorphic basement complexes as exemplified by the Lewisian rocks of northeast Scotland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, 245—256 (1969).

24. *Patterson C. C.* The isotopic composition of meteoritic, basaltic and oceanic leads and the age of the earth. *Proc. 1st Conf. on Nuclear Processes in Geological Settings*, pp. 36—40 (1953).

25. *Patterson C. C.* The $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of some stone meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 151 (1955).

26. *Patterson C. C.* Age of meteorites and the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 230 (1956).

27. Patterson C. C., Tilton G. R., Inghram M. G. Age of the earth. *Science* 121, 69 (1955).
28. Reynolds P. H., Dasch E. Lead isotopes in marine manganese nodules and the ore lead growth curve. *J. Geophys. Res.* 76, 5124—5129 (1971).
29. Robertson D. K. A model discussing the early history of the Earth based on a study of lead isotope ratios from veins in some Archean cratons of Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2099—2124 (1973).
30. Russell R. D. Evolutionary model for lead isotopes in conformable ores and in oceanic volcanics. *Rev. Geophys. Space Phys.* 10, 529—549 (1972).
31. Russell R. D., Birnie D. J. A bi-directional mixing model for lead isotope evolution. *Phys. Earth Planet. Interiors* 8, 158—166 (1974).
32. Russell R. D., Farquhar R. M. Lead isotopes in Geology. New York, London: Interscience Publishers, 1960, 243 pp.
33. Sato K., Sasaki A. Lead isotopes of the Black Ore ("Kuroko") deposits from Japan. *Econ. Geol.* 68, 547—552 (1973).
34. Sinha A. K., Tilton G. R. Isotopic evolution of common lead. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1823—1849 (1973).
35. Stacey J. S., Kramers J. D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 26, 207—221 (1975).
36. Stanton R. L., Russell R. D. Anomalous leads and the emplacement of lead sulfide ores. *Econ. Geol.* 54, 588—607 (1959).
37. Sun S.-S., Tatsumoto M., Schilling J.-G. Mantle plume mixing along the Reykjanes ridge axis: Lead isotopic evidence. *Science* 190, 143—147 (1975).
38. Tatsumoto M. Isotopic composition of lead in volcanic rocks from Hawaii, Iwo Jima and Japan. *J. Geophys. Res.* 71, 1721—1733 (1966).
39. Tatsumoto M., Knight R. J., Allegre C. J. Time difference in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. *Science* 180, 1279—1283 (1973).
40. Tilton G. R. Isotopic lead ages of chondritic meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 321—329 (1973).
41. Tilton G. R., Steiger R. H. Lead isotopes and the age of the Earth. *Science* 150, 1805—1808 (1965).
42. Zartman R. E. Lead isotopic provinces in the Cordillera of the Western United States and their geological significance. *Econ. Geol.* 69, 792—805 (1974).

К. НЕСЕР

Определение возраста методом треков деления и геологический отжиг треков

1. ВВЕДЕНИЕ

Определение возраста методом треков деления является одним из новейших методов, который должен помочь геологам в определении возраста минералов и природных стекол. Треки деления в различных минералах и стеклах остаются стабильными в различных температурных интервалах, так что, датируя несколько минералов, находящихся в породе, можно лучше понять ее термальную историю. Данный метод, используемый совместно с другими методами датирования, является хорошим орудием в руках геологов для реконструкции геологической истории региона.

Настоящая работа имеет цель представить теорию датирования по трекам деления и показать, каким образом можно получить ценную информацию о термальной истории породы, учитывая согласованность или несогласованность полученных этим методом значений возраста акцессорных минералов, находящихся в породе, а также соотношение этих значений возраста со значениями, полученными другими методами, используемыми для датирования пород и минералов.

2. ИСТОРИЯ ВОПРОСА И ТЕОРИЯ

Методы датирования геологических и археологических объектов, в которых используются следы осколков деления, развивались в течение последнего десятилетия. Датирование методом треков деления лишь одна из граней быстро прогрессирующего направления — регистрации треков в твердых телах [8]. основополагающая работа по этой проблеме была выполнена тремя физиками: Р. Флейшером, П. Прайсом и Р. М. Уолкером — работниками исследовательской лаборатории Дженерал Электрик Компани в Кенектеди, шт. Нью-Йорк (США). Хотя они и не открыли, что заряженные частицы оставляют за собой в твердом теле зону разрушения кристаллической решетки, но именно благодаря их работе это направление достигло современного состояния.

Первыми наблюдавшимися треками заряженных частиц были треки, образованные осколками деления. Впервые об открытии треков сообщалось в работах Янга [35], Силка и Барнеса [22]. Янг наблюдал мелкие углубления на кристаллах фтористого лития, которые подвергались травлению после облучения осколками деления. Силк и Барнес обнаружили с помощью электронного микроскопа треки осколков деления в куске слюды, но они в электронном луче быстро исчезали. Прайс и Уолкер [18] обнаружили, что зона разрушения, созданная при прохождении осколка деления, может стать видимой под оптическим микроскопом после химического травления, так как при травлении треки увеличиваются. В ранних работах речь шла о датировании слюд [18] и природных вулканических стекол [2]. Эти ранние работы привели к использованию метода регистрации треков в твердых телах во многих различных областях: в геологии, биологии, археологии, физике высоких энергий, ядерной физике и при изучении веществ внеземного происхождения, таких как метеориты и доставленные на Землю лунные образцы.

Треки заряженных частиц представляют собой зону разрушения, образующихся при прохождении заряженной частицы через твердое тело. Существуют различные типы треков [8]. Длина и форма различных треков зависит от типа частицы, образовавшей трек. В земных образцах обычно встречается только один трек — трек деления.

Большинство других типов природных треков найдено в метеоритах и в лунных минералах и стеклах. Эти треки возникли в веществах внеземного происхождения под воздействием космических лучей. Вследствие того что земная атмосфера поглощает большую часть космических лучей, способных образовать трек, такие треки не наблюдаются в земных веществах. Вся последующая часть настоящей статьи будет посвящена рассмотрению треков деления — треков, образованных обоими ядрами-осколками, возникающими при делении тяжелого элемента, например урана; первоначальное ядро распадается на два более легких ядра примерно одинаковой массы, при этом высвобождается около 200 МэВ энергии. Оба ядра разлетаются в противоположных направлениях. Рис. 1 иллюстрирует обычное понимание механизма образования треков [6]. Осколки, образовавшиеся в момент деления, представляют собой сильнозаряженные ядра, которые нарушают электронный баланс в решетке минерала вдоль своего пути. Движущийся осколок оставляет после себя зону положительного заряда. Это заставляя положительно заряженные ионы кристаллической решетки отталкиваться друг от друга и с силой внедряться в кристаллическую структуру, образуя трек, или зону разрушения. Ширина первичного трека измеряется нанометрами, а длина составляет около 10—20 мкм. Трек стабилен во всех непроводящих твердых телах, но в твердых телах со свойствами проводников или полупроводников треки не сохраняются, так как поток электронов быстро нейтрализует образовавшиеся ионы.

Три встречающихся в природе изотопа подвержены спонтанному делению, ^{232}Th , ^{235}U и ^{238}U . Из них только ^{238}U производит значительное число актов деления. Другие два имеют столь продолжительные периоды полураспада, что для практических целей можно считать все треки деления произошедшими от ^{238}U . Кроме спонтанного деления радиоактивный распад ^{238}U происходит путем эмиссии α -частиц. На каждый спонтанно разделившийся атом урана приходится миллионы атомов, претерпевших α -распад.

После образования трек остается стабильным в большинстве непроводящих веществ при температуре ниже 100 °C [8].

С возрастанием температуры возрастает подвижность атомов в твердом теле, и смещенные ионы будут проникать по зоне разрушения в трек, вызывая постепенное уменьшение зоны разрушения, пока она не перестанет быть видимой при травлении. Если во время образования трека температура твердого тела была ниже температуры, при которой начинается уменьшение трека, он будет оставаться стабильным в течение длительного периода времени.

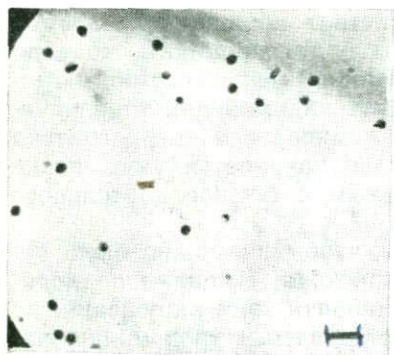
Первичные треки слишком малы, чтобы их можно было видеть без помощи электронного микроскопа. Выбирая подходящий реагент травления, можно растворить зону нарушения, не растворяя сам кристалл [18]. После травления трек можно наблюдать под оптическим микроскопом при средних увеличениях ($\times 200-500$). Используемые обычно реагенты травления включают HNO_3 (апатит), HF (слюды, стекло) и концентрированные растворы оснований и флюсы (сфен, циркон [8]). На рис. 2—4 показаны треки в двух минералах (апатите и цирконе) и в куске синтетического стекла (шлиф). К другим минералам, в которых обычно видны треки деления, относятся сфен, гранат, эпидот, мусковит и биотит. Природные стекла, такие как тектит, обсидиан, стекловатые обломки, также содержат треки деления. Флейшер и др. [8] дают обширный список минералов, которые могут содержать треки деления, и указывают соответствующие реагенты и условия травления для выявления треков.

Каждый данный минерал можно датировать, если от его образования до накопления значительного числа треков прошло достаточно времени. Плотность треков, или число треков на единицу площади, есть функция возраста вещества и концентрации в нем урана. В очень молодых породах надо искать минералы с высокой концентрацией урана, для древних, докембрийских пород проблема заключается в поиске минералов с низкой концентрацией урана. Вполне подходящим минералом для датирования кайнозойских пород обычно является циркон, но у него, как правило, слишком высокая плотность треков для датирования докембрийских пород. Для расчета возраста минерала или стекла необходимо знать плотность треков спонтанного деления и концентрацию урана.

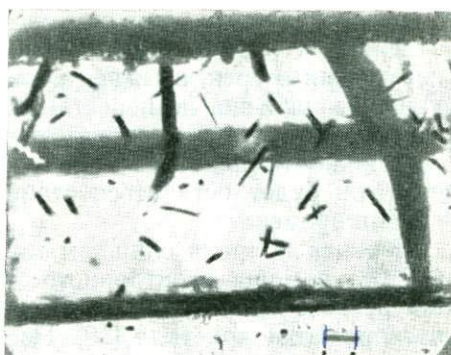
Уравнение возраста по методу треков деления имеет следующий вид [19]:

$$A = \ln \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho_i} \cdot \frac{\lambda_D \Phi \sigma t}{\lambda_F} \right) \cdot \frac{1}{\lambda_D}$$

Разъяснение смысла параметров, участвующих в этом уравнении, поможет понять, как определяется возраст методом треков деления. Плотность треков деления ρ_s зависит от возраста и концентрации урана в минерале. Кайнозойский циркон может иметь ту же плотность треков, что и докембрийский эпидот. Так что если можно определить концентрацию урана, то



2



3

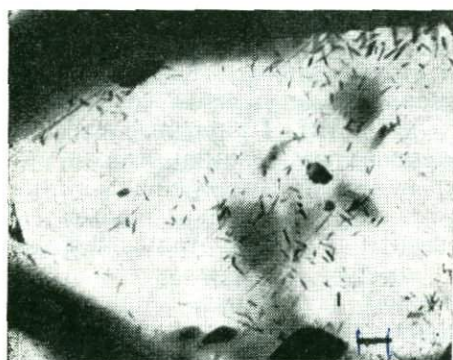


Рис. 2. Треки деления в стекле. На этом и на последующих рисунках длина масштабной полоски 10 мкм.

Рис. 3. Треки деления в кристалле апатита.

Рис. 4. Треки деления в кристалле циркона.

4

можно рассчитать возраст. Наилучшим способом определения концентрации урана является индуцирование новой системы треков деления. Для этого используют деление ^{235}U под действием нейтронов. Если образец поместить в ядерный реактор и облучить медленными нейтронами, образуется новая система треков. Параметры ρ_i , Φ , σ и I связаны с процессом облучения: ρ_i — плотность треков, индуцированных нейтронами; Φ — число нейтронов, проходящих через 1 см^2 образца; σ — сечение захвата нейтрона для реакции деления ^{235}U ; I — изотопное $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$; λ_D — суммарная константа распада ^{238}U и λ_F — константа для спонтанного деления. Значения констант следующие:

$I = 7,252 \cdot 10^{-3}$; $\lambda_D = 1,551 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$; $\lambda_F = 6,85 \cdot 10^{-17} \text{ год}^{-1}$ [3], или $= 7,03 \cdot 10^{-17} \text{ год}^{-1}$ [20], или $= 8,42 \cdot 10^{-17} \text{ год}^{-1}$ [23, 32]; $\sigma = 580 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Для определения ρ_i , независимого от ρ_s , обычно применяются три метода. Первый метод состоит в разделении зерен минералов на две группы [10]. Одна группа заливается эпоксидной смолой и полируется. Эти зерна впоследствии исполь-

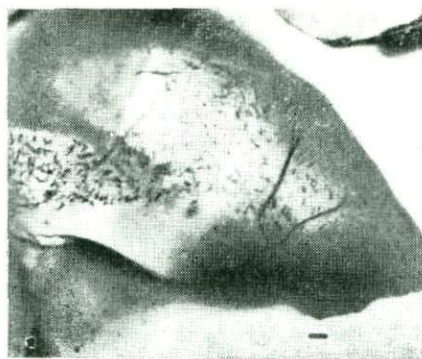


Рис. 5. Зерно сфена с проявленными травлением ископаемыми треками деления.

Видна зональность в распределении урана.

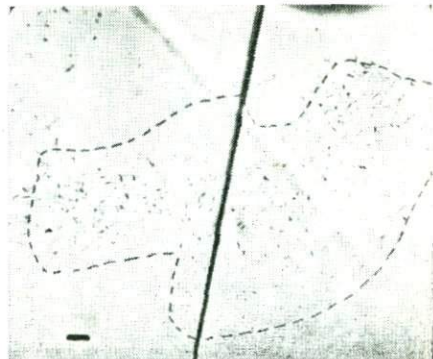


Рис. 6. Индуцированные треки в сфене, отображенные на мусковитовом детекторе. Обведены контуры зерна сфена.

зуются для определения плотности ископаемых треков. Другая группа нагревается в печи до температуры, достаточно высокой для того чтобы вызвать полный отжиг ископаемых треков. Зерна затем облучаются. После облучения из них готовится препарат, полируется и подвергается травлению вместе с первым препаратом. По зернам второй группы определяется плотность индуцированных треков. Таким методом можно пользоваться только в случае одинаковой концентрации урана во всех зернах. Обычно так может быть датирован апатит. Этот метод требует как минимум нескольких сотен зерен.

Второй метод состоит в использовании внешнего детекторного устройства [5, 12]. Для этого минерал заливается эпоксиной смолой, полируется и подвергается травлению, чтобы выявить ископаемые треки. Затем препарат покрывается листком чистого мусковита с низким содержанием урана или лавсаном (поликарбонатным пластиком) и облучается известной дозой нейтронов. Уран, распадающийся у поверхности зерна, посылает осколки деления в прилегающий мусковитовый детектор. После облучения мусковит подвергается травлению и подсчитываются индуцированные треки. Преимуществом этого метода является то, что ископаемые треки подсчитываются на зерне, а индуцированные — на отображении зерна на детектор; поэтому могут приниматься в расчет и вариации в содержании урана. Используя этот метод, можно, хотя и не рекомендуется, проводить датирование только по одному зерну; нормально же следует проводить датирование по пяти или более зернам. Этот метод используется для большинства минералов, кроме апатита. Допущением является одинаковая действенность травления для минерала и мусковита; если это не так, вводится соответствующая поправка. На рис. 5—8 показаны зерна сфена и индуцированные треки в мусковитовом детекторе.

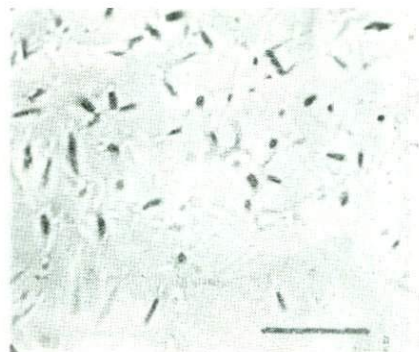
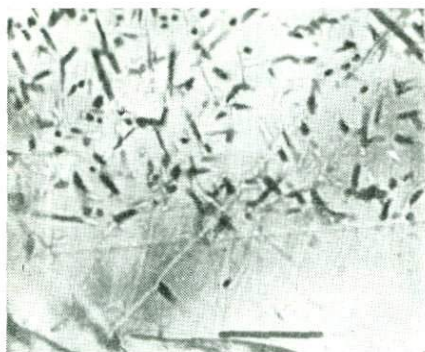


Рис. 7. Зерно сфена с ископаемыми треками деления под большим увеличением (см. рис. 5).

Рис. 8. Мусковит под большим увеличением (см. рис. 6).

Третий метод, первоначально предложенный для датирования стекла [2], включает изготовление препарата, полирование травление его до облучения. Препарат подвергается облучению и после облучения определяется плотность ископаемых треков. Затем препарат полируется еще раз (снимается около 20—30 мкм), подвергается травлению, и подсчет ведется снова. Второй подсчет содержит как ископаемые, так и индуцированные треки. Плотность индуцированных треков получается вычитанием плотности ископаемых треков из общей плотности треков. Вариантом этого метода является разделение образца на части и далее проведение такой же процедуры, как изложенная выше для апатита, но только без отжига перед облучением. Отжиг стекла может изменить его свойства, что могло бы сказаться и на результатах травления стекла. Это, вероятно, привело к получению ложных значений возраста. Подобная методика применяется для стекла, поскольку эффективность его травления намного ниже, чем мусковита, что препятствует использованию внешнего детектора.

Земные образцы и молодые с возрастом 8000 лет [25], и древние с возрастом 2,7 млрд. лет [Несер, неопубликованные данные 1971 г.], были датированы методом треков деления. В целом значения возраста, определенные методом треков деления для таких минералов, как апатит, циркон и сфен из молодых, кайнозойских вулканогенных пород, согласуются друг с другом и со значениями возраста из тех же пород, определенными К-Аг методом [16, 9]. Значения возраста природных стекол могут быть согласованными и несогласованными [4, 27, 24]. Прежде чем принять значение возраста, полученное методом треков деления, следует провести проверку на отжиг [26, 27]. Такие минералы, как апатит, циркон и (или) сфен из plutonic или метаморфических пород, датированные по тре-

кам деления, могут дать несогласованные значения возраста [12, 30, 33, 34, 17]. Эти несогласованные значения возраста вызываются исчезновением треков под влиянием геологических условий. Исчезновение треков — один из наиболее используемых аспектов датирования методом треков деления.

3. ОТЖИГ

В датировании методом треков деления термин отжиг используется для явления частичного или полного уничтожения треков [7]. Исчезновение треков происходит, когда некоторые ионы, перемещенные во время образования треков, диффундируют обратно в трек и залечивают нарушенные узлы решетки. Скорость диффузии зависит от температуры. По мере протекания отжига средняя длина треков, поддающаяся травлению, постепенно уменьшается до тех пор, пока трек не перестанет поддаваться травлению. Процесс отжига, по-видимому, замедляет скорость травления, так что требуется все больше и больше времени для протравливания трека. После определенной степени отжига залечивание трека заходит так далеко, что скорости травления и трека, и кристалла становятся одинаковыми, и увидеть трек под микроскопом поэтому нельзя.

Отжиг [7] происходит главным образом в результате нагревания образца, а не под влиянием давления. Воздействие повышенной температуры находится в большой зависимости от времени. Одну и ту же степень отжига можно получить, нагревая образец до высокой температуры за короткое время или до более низкой температуры в течение длительного времени. Так, апатит потеряет все треки за 1 ч при 350 °С, тогда как потребуется более 1 млн. лет, чтобы достичь того же эффекта, если образец выдерживается при 100 °С [14]. Отжиг может препятствовать датированию первичного возраста минерала, но он может помочь выяснить термальную историю района. В некоторых случаях, например для стекла с уменьшенным диаметром треков, можно ввести поправку на частичный отжиг [27 26] и получить первичный возраст остывания. К счастью, каждый минеральный вид характеризуется своей температурой, при которой происходит отжиг. Например, требуется 1 ч при 750 °С, чтобы уничтожить все треки в эпидоте [16], тогда как 1 ч при 350 °С достаточно, чтобы уничтожить все треки в апатите [14]. Флейшер и др. [8] свели все имеющиеся данные по отжигу для ряда минералов и стекол. Для того чтобы установить параметры отжига минерала, необходимо нагревать его в лаборатории определенное время при определенной температуре и затем определять уменьшение плотности треков. Эти лабораторные данные должны быть затем экстраполированы на имеющие геологический смысл время и температуры. Такая экстраполяция представлена на рис. 9. Одним из немногих минералов, которые изучались с целью определения их параметров отжига

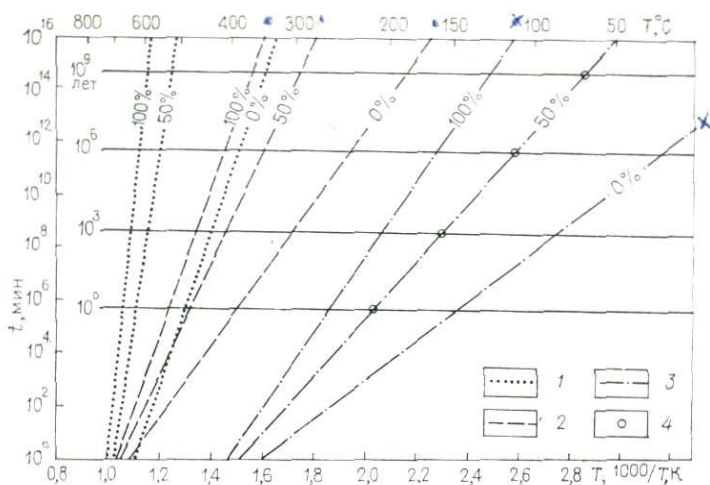


Рис. 9. Экстраполяция данных по отжигу треков деления в эпидоте, сфене и апатите.

1 — эпидот; 2 — сфен; 3 — апатит; 4 — экспериментальные точки из работы [30].

в нескольких лабораториях, является апатит. Результаты, представленные Вагнером [30], Несером и Фолом [14] для апатита, хорошо согласованы.

Используя экстраполированные данные по отжигу, такие как приведены на рис. 9, можно реконструировать термальную историю породы путем датирования различных находящихся в ней минералов. Рассмотрим, например, минеральную пару апатит и сфен. Если они имеют один и тот же возраст, это указывает на то, что порода остывала очень быстро от температуры свыше 500 °С до температуры менее 100 °С. Если апатит моложе сфена, то имело место или: 1) очень медленное остывание породы, как в случае остывания после проявления регионального метаморфизма, или: 2) более позднее термальное событие, которое явилось причиной потери апатитом части или всех треков.

Рис. 10 иллюстрирует, каким образом более позднее термальное событие может явиться причиной омоложения одного или обоих минералов. Апатит и сфен из гранитного плутона в Калифорнии (США), прорванного более молодым базальтом, были датированы методом треков деления [1]. В пределах нескольких метров от контакта и апатит, и сфен были омоложены до возраста интрузивного базальта; на расстоянии 1 км или более значения возраста обоих минералов согласованы с возрастом первоначальной интрузии; в промежуточной области значения возраста не согласованы.

До недавнего времени данные по исчезновению треков при отжиге добывались в лабораторных условиях. Лабораторные

данные экстраполировались на время и температуры, имеющие геологический смысл. Для изучения воздействия возрастающей с глубиной температуры на К-Аг и трековые системы в минералах недавно были использованы образцы керна из двух скважин [28, 15]. Одна скважина прошла почти 3000 м по мезозойскому метаморфическому комплексу вблизи военно-воздушной базы Эйэлсон на Аляске. Температура на забое в глубокой скважине Эйэлсон оказалась 96 °С. Другая глубокая скважина находится в Нью-Мексико, где она была пробурена с целью геотермического опробования на западном борту кальдеры Валлес — плейстоценового вулканического центра. Скважина прошла около 2900 м, температура на забое 197 °С. Последние 2200 м скважина прошла по докембрийским магматическим и метаморфическим комплексам. Датированием различных минералов из керна этих скважин можно лучше узнать поведение трековых систем при длительном естественном прогреве и сравнить полученные значения возраста со значениями, определенными другими методами.

Из глубокой скважины Эйэлсон и сопутствующих ей разведочных скважин было датировано двенадцать концентратов апатита и один концентрат циркона. Значения возраста этих минералов по трекам деления представлены на рис. 11 вместе с трендами К-Аг значений возраста по биотиту и роговой обманке. Значения возраста по трекам деления для апатита изменяются примерно от 100 млн. лет у поверхности до 14 млн. лет у забоя скважины. Был получен только один концентрат циркона, он показал возраст древнее сосуществующего с ним апатита и моложе К-Аг возраста биотита с той же глубины. Данные по апатиту имеют большой разброс из-за того, что содержание урана в апатите $< 0,5 \cdot 10^{-6}$; поэтому и число треков деления очень мало, что отражается в большой величине аналитической неопределенности при датировании апатита. Если данные по апатиту экстраполировать на глубину, на которой апатит имел бы нулевой возраст, температура на этой глубине была бы около 105 °С. В этом регионе после мезозойского метаморфизма последовал период медленного поднятия. Апатит из забоя скважины находился, следовательно, при температуре выше 100 °С по крайней мере 100 млн. лет.

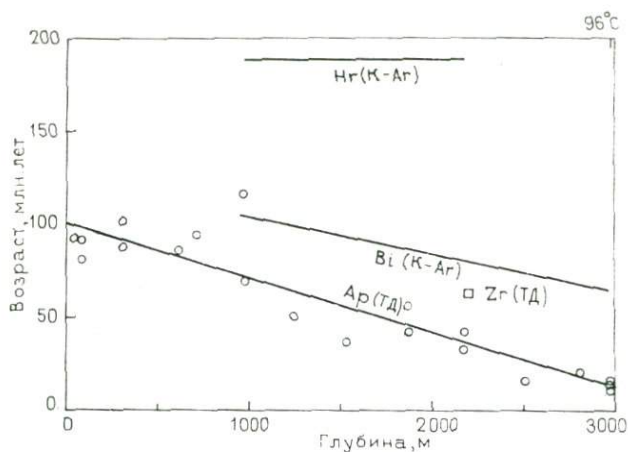


Рис. 11. Возраст по трекам деления апатита и циркона из глубокой скважины в районе военно-воздушной базы Эйэлсон на Аляске.

Другой пример длительного естественного отжига приведен на рис. 12 и 13. На рис. 12 показаны значения возраста апатита из докембрийских пород, вскрытых скважинами геотермического опробования 1 и 2 Лос-Аламосского научного центра. Апатит имеет нулевой кажущийся возраст при температуре около 135 °С. На рис. 13 показаны данные определения возраста методом треков деления по сфену и апатиту. Сфен не проявляет никакого омоложения, пока температура не превышает 177 °С. Породы, вскрытые этой скважиной, были прогреты совсем недавно (в последние несколько миллионов лет).

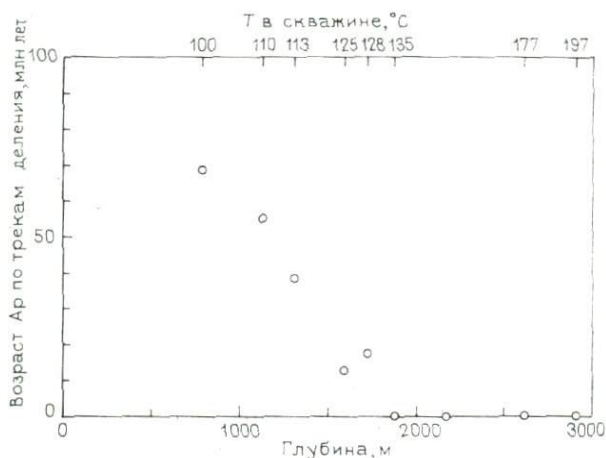


Рис. 12. Возраст по трекам деления апатита из Лос-Аламосских глубоких скважин GT-1, GT-2 (шт. Нью-Мексико).

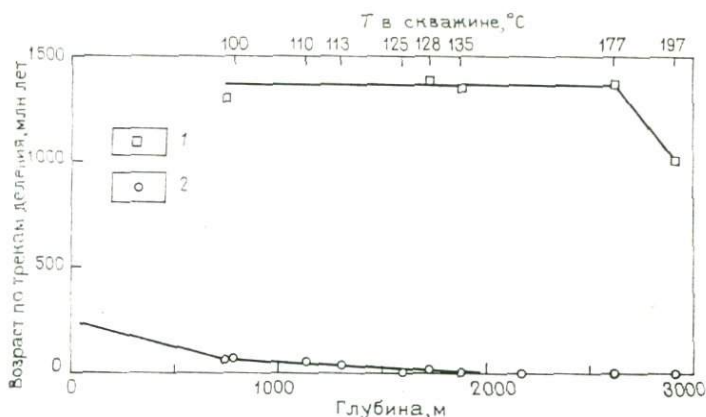


Рис. 13. Возраст по трекам деления апатита (1) и сфена (2) из Лос-Аламосских глубоких скважин GT-1, GG-2 (шт. Нью-Мексико)

Из этих исследований вытекает, что геологические данные, подкрепляющие данные лабораторных исследований, указывают на зависимость отжига от времени и температуры. Медленно остывающий регионально-метаморфический комплекс дает нулевой возраст при температуре около 105 °C, тогда как недавний термальный импульс, примерно 1 млн. лет назад, требует более высокой температуры 135 °C для полного отжига апатита.

Экстраполированные лабораторные данные по отжигу, приведенные для апатита на рис. 9, не расходятся с данными по глубоким скважинам более чем на 30 °C. Хотя данные по апатиту находятся в хорошем согласии с результатами лабораторных исследований, к данным по сфену это не относится. Лабораторные данные позволяют предполагать, что для того чтобы в сфене начался отжиг, необходима температура около 250 °C в течение миллионов лет. Это на 50 °C выше температуры, наблюдаемой в Лос-Аламосской геотермической скважине.

Эти геологические данные, относящиеся к кажущемуся нулевому возрасту апатита, могут помочь пониманию тектонической истории региона. На рис. 14 возраст апатита горы Эванс (4346 м), к западу от Денвера в шт. Колорадо показан в виде функции поднятия. Гора Эванс сложена докембрийскими магматическими и метаморфическими породами. Апатит с отметок ниже 3000 м отражает быстрый подъем Скалистых гор во время ларамийской орогении, начавшейся около 65 млн. лет назад. Апатит с отметок выше 3000 м подвергся только частичному отжигу во время опускания в мелу, предшествующего поднятию.

До ларамийского поднятия в самом конце мела на территории Передового хребта в шт. Колорадо накопилось более 3000 м верхнепалеозойских и мезозойских осадочных пород [29].

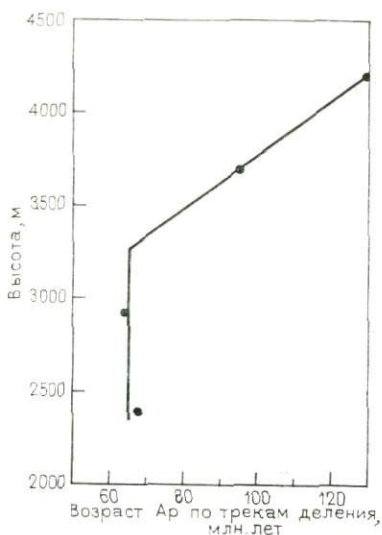


Рис. 14. Возраст по трекам деления апатита из докембрийских пород, обнажающихся на горе Эванс (шт. Колорадо).

новании данных по Эйэлсон) до ларамийского поднятия. Современный геотермический градиент в Передовом хребте равен $29\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{км}$ [21]. Если градиент был таким же и в меловое время, точка, которая сейчас находится на высоте 3,3 км над уровнем моря, находилась 66 млн. лет назад на глубине около 3000 м ниже уровня моря. Таким образом, суммарное поднятие с конца мелового времени составляет около 6000 м. Вагнер и др. [32] представили аналогичные данные по апатиту из Швейцарских Альп.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Датирование методом треков деления имеет широкое и разнообразное применение в геологии. Для вулканических и приповерхностных плутонических пород этим методом можно устанавливать время экструзии или внедрения. В районах с более сложной историей применение этого метода может помочь в выяснении последовательности геологических событий после внедрения интрузии. Апатит может оказаться очень полезным в изучении тектонического строения и истории района, поскольку он отмечает последнее время остывания породы ниже $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Мне хочется поблагодарить Глена Изетта и Джона Обродовича (Геологическая Служба США, Денвер) за их кон-

В следующей цитате из работы Туэто [29, с. 1] на основании геологических данных по бассейнам, окружающим Передовой хребет, определяется время ларамийского поднятия: «Хребты Передовой, Парк и Медисин-Боу на этой стороне позднепалеозойской горной страны Фронт-Рейндж поднимались после того, как на их склонах 67,5 млн. лет назад отложились морские песчаники Фокс-Хилл. Поднятие и эрозия были быстрыми. Ко времени от 66 до 65 млн. лет назад в конце мела было эродировано 3000 м осадочных пород, по крайней мере частью с этих хребтов, и обломки докембрийских пород сносились потоками в прилегающие бассейны».

Точка изгиба на отметке около 3000 м представляет положение изотермы $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (на ос-

структивные замечания на первый вариант настоящей работы.

Данные по глубоким скважинам являются частью более обширного исследования, ведущегося совместно с Робертом Форбесом и Доналдом Тернером из Университета Аляски. Настоящее исследование частично субсидировано фондом ERDA. Уильям Лаулин из Лос-Аламосского научного центра любезно предоставил образцы керна из Лос-Аламосской глубокой скважины. Данные по горе Эванс являются частью более обширного исследования по определению возраста апатита в Передовом хребте Колорадо, ведущегося вместе с Брюсом Брайантом (Геологическая Служба США, Денвер).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calk L. C., Naeser C. W.* The thermal effect of a basalt intrusion on fission tracks in quartz monzonite. *J. Geol.* 81, 189—198 (1973).
2. *Fleischer R. L., Price P. B.* Charged particle tracks in glass. *J. Appl. Phys.* 34, 2903—2904 (1963).
3. *Fleischer R. L., Price P. B.* Decay constant for spontaneous fission of ^{238}U . *Phys. Rev.* 133, 1363—1364, 1964a.
4. *Fleischer R. L., Price P. B.* Glass dating by fission fragment tracks. *J. Geophys. Res.* 69, 331—339, 1964b.
5. *Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M.* Fission track ages of zircons. *J. Geophys. Res.* 69, 4885—4888 (1964).
6. *Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M.* The ion explosion spike mechanism for formation of charged particle tracks in solids. *J. Appl. Phys.* 36, 3645—3652 (1965a).
7. *Fleischer R. L., Price R. B., Walker R. M.* Effects of temperature, pressure, and ionization of the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses. *J. Geophys. Res.* 70, 1497—1502 (1965b).
8. *Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M.* Nuclear Tracks in Solids. Principles and applications. Berkeley: Univ. of Calif. Press, 605 pp. (1975).
9. *Izett G. A., Naeser C. W.* Age of the Bishop Tuff of eastern California as determined by the fission-track method. *Geology* 4, 587—590 (1976).
10. *Naeser C. W.* The use of apatite and sphene for fission track age determinations. *Bull. Geol. Soc. Am.* 78, 1523—1526 (1967).
11. *Naeser C. W.* Geochronology of the Navajo-Hopi Diatremes, Four Corners area. *J. Geophys. Res.* 76, 4978—4985 (1971).
12. *Naeser C. W., Dodge F. C. W.* Fission-track ages of accessory minerals from granitic rocks of the central Sierra Nevada Batholith, California. *Bull. Geol. Soc. Am.* 80, 2201—2212 (1969).
13. *Naeser C. W., Engles J. G., Dodge F. C. W.* Fission-track annealing and age determination of epidote minerals. *J. Geophys. Res.* 75, 1579—1584 (1970).
14. *Naeser C. W., Faul H.* Fission track annealing in apatite and sphene. *J. Geophys. Res.* 74, 705—710 (1969).
15. *Naeser C. W., Forbes R. B.* Variation of fission-track ages with depth in two deep drill holes. *EFS, Trans. Am. Geophys. Union* 57, 353 (1976).
16. *Naeser C. W., McKee E. H.* Fission-track and K-Ar ages of Tertiary ash-flow tuffs, north-central Nevada. *Bull. Geol. Soc. Am.* 81, 3375—3384 (1970).
17. *Naeser C. W., Ross D. C.* Fission-track ages of sphene and apatite of granitic rocks of the Salinian Block, Coast Ranges, California. *J. Res. U. S. Geol. Surv.* 4, 415—420 (1976).
18. *Price P. B., Walker R. M.* Chemical etching of charged particle tracks. *J. Appl. Phys.* 33, 3407—3412 (1962).

19. Price P. B., Walker R. M. Fossil tracks of charged particles in gneiss and the age of minerals. *J. Geophys. Res.* 68, 4847—4862 (1963).
20. Roberts J. H., Gold R., Armani R. J. Spontaneous fission decay constant of ^{238}U . *Phys. Rev.* 174, 1482—1484 (1968).
21. Roy R. F., Decker E. R., Blackwell D. D., Birch, Francis: Heat flow in the United States. *J. Geophys. Res.* 73, 5207—5222 (1968).
22. Silk E. C. H., Barnes R. S. Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. *Philos. Mag.* 4, 970—971 (1959).
23. Spadavecchia A., Hahn B. Die Rotationskammer und einige Anwendungen. *Heav. Phys. Acta* 40, 1063—1079 (1967).
24. Storzer D. Fission track dating of volcanic glasses and the thermal history of rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 8, 55—60 (1970).
25. Storzer D., Horn P., Kleinmann B. The age and the origin of Köfels structure, Austria. *Earth Planet. Sci. Lett.* 12, 238—244 (1971).
26. Storzer D., Poupeau G. Ages-plateaus de minéraux et verres par la méthode des traces de fission. *C. R. Acad. Sci. Paris* 276, Serie D, 137—139 (1973).
27. Storzer D., Wagner G. A. Correction of thermally lowered fission-track ages of tektites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 463—468 (1969).
28. Turner D. L., Forbes R. B. K-Ar studies in two deep basement drill holes: a new geologic estimate of argon blocking temperature for biotite. *EФS, Trans. Am. Geophys. Union* 57, 353 (1976).
29. Tweto Odgen: Laramide (Late Cretaceous-Early Tertiary) Orogeny in the southern Rocky Mountains. *Geol. Soc. Am. Mem.* 144, 1—44 (1975).
30. Wagner G. A. Fission-track dating of apatites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 4, 411—415 (1968).
31. Wagner G. A., Reimer G. M. Fission-track tectonics: the tectonic interpretation of fission track apatite ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* 14, 263—268 (1972).
32. Wagner G. A., Reimer G. M., Carpenter D. S., Faul H., Van der Linden R., Gijbels R. The spontaneous fission rate of U-238 and fission track dating. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1279—1286 (1975).
33. Wagner G. A., Storzer D. Die Interpretation von Spalt spurenaltern (Fission track ages) am Beispiel von natürlichen Gläsern, Apatiten und Zirkonen. *Eclogae Geol. Helv.* 63, 335—344 (1970).
34. Wagner G. A., Storzer D. Spaltspuren und ihre Bedeutung für die thermische Geschichte des Odenwaldes. *Aufschluß* 27, 79—85 (1975).
35. Young D. A. Etching of radiation damage in lithium fluoride. *Nature* (London) 182, 375—377 (1958).

Г. ВАГНЕР

Коррекция и интерпретация значений возраста, определенных методом треков деления

На первых порах датирование по трекам деления часто недооценивалось и считалось ненадежным методом определения возраста, поскольку полученные значения оказывались заниженными по сравнению с независимо определенными на тех же образцах возрастными значениями. Очевидно, что несостоятельной была предпосылка, по которой все треки деления должны

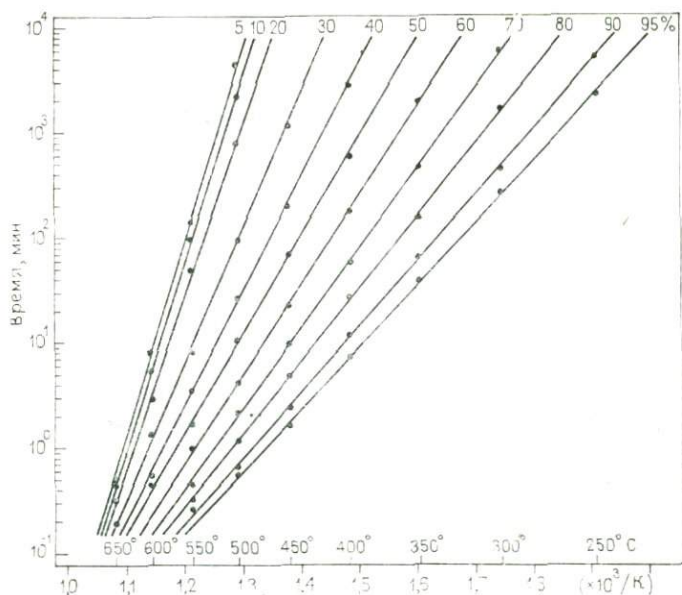


Рис. 1. Диаграмма Аррениуса для экспериментов по отжигу треков деления в стекле из Ливийской пустыни.

Прямые линии «веера сохранности треков» показывают, какая часть (в %) треков деления остается после отжига различной продолжительности и при различной температуре (время протравливания 120 с в 48 %-й HF при 23 °C).

сохраняться со времени образования породы. Сейчас известно, что сохранность треков в большой степени зависит от температуры и характерных свойств минералов и природных стекол. Ключом к соответствующей интерпретации возрастных значений, определенных методом треков, является понимание того, от чего зависит сохранность треков.

Различные параметры, такие, как тепло, давление, водные растворы и ионизирующая радиация, действующие на вещество в течение достаточно долгого времени, могут стереть скрытые следы деления [7, 12, 2]. Наибольшее влияние на нестабильность треков имеет, по-видимому, тепло.

Постепенное исчезновение треков под воздействием тепла исследовалось в лабораторных условиях на различных веществах, представляющих интерес для датирования методом треков деления (сводку данных см. в работах [5, 24, 26, 9]). В типичном эксперименте по исчезновению треков образец сначала подвергается нагреву, достаточному для уничтожения всех ископаемых треков. Затем образец облучается медленными нейтронами, что индуцирует новые треки деления. Далее образец разделяется на множество мелких образчиков, которые отжигаются при различных температурах и в течение различного времени. После этого мелкие образчики подвергаются травлению, с соблюде-

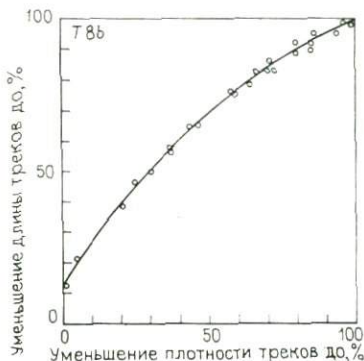


Рис. 2. Среднее уменьшение длины протравленных треков деления (15 с в 65 %-й HNO_3 при комнатной температуре) в апатите зависит определенным образом от уменьшения плотности треков вследствие частичного исчезновения треков. Треки измерялись в том виде, как они проектировались на грань (0001).

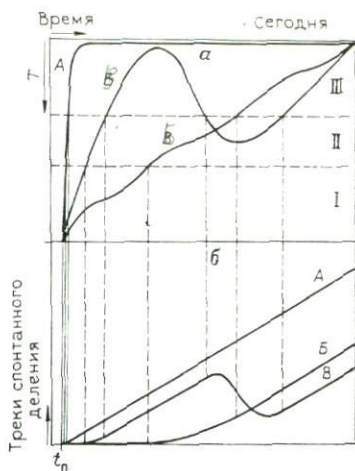


Рис. 3. Три гипотетические модели остывания и вытекающая из этого интерпретация возраста по трекам деления (а).

В I температурной зоне треки не сохранились, во II — отмечается частичное исчезновение треков и частичное сохранение их, в III — сохраняются все треки (б). А — тип «возраста образования»; Б — тип «возраста остывания»; В — тип «смешанного возраста».

нием в точности одинаковых условий травления и изучаются следы деления.

Результаты многочисленных экспериментов по исчезновению треков можно суммировать следующим образом. Во-первых, с возрастанием длительности отжига и температуры отжига плотность треков уменьшается определенным образом. Это показано на диаграмме рис. 1, где для продолжительности отжига выбран логарифмический масштаб, а для температуры отжига — обратнопропорциональный («диаграмма Аррениуса»). Все точки с одинаковым уменьшением плотности треков ложатся в такой диаграмме на прямые линии, образующие «веер сохранности треков». Во-вторых, треки деления с возрастанием температуры не исчезают резко. Процесс их исчезновения постепенный. Как следует из рис. 1, существует переходная зона частичного исчезновения треков, предшествующего полному их исчезновению. В-третьих, особенности сохранности треков различны у различных веществ. Например, треки деления в цирконе более стабильны, чем в апатите, более стабильны в кислых природных стеклах, чем в основных. В-четвертых, параллельно с уменьшением плотности треков во время процесса их исчезновения происходит также уменьшение размера треков, другими словами, треки, подвергшиеся частичному отжигу, меньше тре-

ков, не подвергшихся отжигу (при травлении в одинаковых условиях). У различных веществ существует связь между плотностью треков и размером треков (рис. 2). Следовательно, изучая размер треков, можно по кривым, подобным кривым рис. 2, определить степень исчезновения треков и рассчитать плотность треков до отжига.

Для нашего обсуждения интерпретации возрастных значений рассмотрим минерал (или породу), который образуется в данное время и при температуре выше той, при которой сохраняются треки деления. Следовательно, минерал, остывая, проходит через различные температурные зоны: нестабильности, частичной стабильности и полной стабильности треков деления (рис. 3). Накопление треков деления в этом минерале и получающееся значение возраста по трекам деления непосредственно зависят от конкретной термальной истории. Обсуждению подлежат три основных модели термальной истории: модель быстрого остывания А, модель медленного остывания Б и модель сложного остывания В.

1. МОДЕЛЬ БЫСТРОГО ОСТЫВАНИЯ А

По этой модели низкие температуры достигаются вскоре после образования минерала (или породы), вследствие чего стабильность треков устанавливается рано. Возраст, определенный по трекам деления, практически совпадает с возрастом образования образца. При датировании сосуществующих минералов получаются согласованные значения возраста. Модель быстрого остывания типична для вулканогенных пород. Имеется много примеров определения возраста образования вулканических стекол и минералов методом треков деления, например, пемзы из ущелья Олдовай [8], обсидиана из Италии [1], сфена, циркона и апатита из третичных туфов, образованных пепловым потоком [14], обломков стекла из подводных образований тейфы [16], базальтовых стекол, драгированных со Срединно-Атлантического хребта [19]. Сходные с вулканическими породами тектиты [6, 10] и импактные кратеры [21] успешно датируются методом треков деления. Датирование вулканических пород и импактитов в действительности не очень просто, как могло бы показаться, поскольку почти для всех стекол и многих апатитов характерно исчезновение части ископаемых треков. И вулканическим стеклам, и апатиту свойственна относительно низкая способность к сохранению треков деления, так что окружающая температура могла оказаться достаточно высокой, чтобы вызвать частичное исчезновение треков. Это обуславливает необходимость введения поправки на уничтоженные треки. Исчезновение ископаемых треков до сих пор не наблюдалось в вулканогенных цирконах и сфенах.

2. МОДЕЛЬ МЕДЛЕННОГО ОСТЫВАНИЯ Б

По этой модели треки деления становятся стабильными спустя продолжительное время после образования минерала. Возраст, определенный по трекам деления, относится к моменту остывания до температуры где-то в пределах зоны частичной стабильности треков. Это «возраст остывания». При датировании сосуществующих минералов получаются несогласованные значения возраста. Из-за различной способности каждого минерала к сохранению треков деления измеряется продолжительность остывания до различных температур. Точное значение температур («блокирующие» температуры) остывания породы ко времени, к которому относится значение возраста по трекам деления, может быть определено из экспериментов по отжигу [23] или непосредственно из возрастных данных по керну глубокой скважины (см. статью Несера в настоящей книге). Для оценки «блокирующих» температур необходимо принять разумные допущения по скорости остывания. Величина «блокирующих» температур в определенной степени зависит также от условий травления (так, треки деления в сфере проявляют кажущуюся более высокую сохранность при травлении NaOH, а не HCl [3]). Модель медленного охлаждения типична для плутонических и метаморфических (постметаморфическое остывание) пород. Для сосуществующей минеральной пары — сфен и апатит — большие значения возраста по трекам деления обычно получаются для сфена [13, 25]. Для пары эпидот и апатит из Центральных Альп большие значения возраста постоянно получались для эпидота [15]. Такие данные, особенно в сочетании с возрастными определениями другими радиометрическими методами, позволяют восстановить историю остывания пород. Особый интерес представляет использование апатита для изучения термальной истории пород. Благодаря низкой способности к сохранению треков деления апатит датирует остывание до низкой температуры (около 110 °C). В тех случаях, когда остывание вызвано поднятием и эрозией, скорость поднятия можно определить по возрастным значениям, полученным по трекам деления. В Центральных Альпах наблюдалось возрастание значений возраста апатита по трекам деления с возрастанием топографической высоты [27, 28], из чего была рассчитана скорость поднятия между 0,2 и 1,1 мм/год.

3. МОДЕЛЬ СЛОЖНОГО ОСТЫВАНИЯ В

Минерал или порода сначала остывают до температур в пределах зоны стабильности треков, как и в моделях А или Б. Позднее они претерпевают термальное воздействие при температурах, достигающих зоны частичной стабильности треков. Благодаря этому частичному исчезновению треков измеренный по трекам деления возраст был бы «смешанным возрастом», не относящимся к какому-нибудь значительному геологи-

ческому событию. Однако, изучая размер треков, можно определить возраст термального воздействия, что впервые было продемонстрировано Шторцером [17] для пермского пехштейна из кварцевого порфира Бознер. Если бы во время термального события температура достигала зоны III полной потери треков с последующим медленным остыванием, возраст, определенный по трекам деления, датировал бы постметаморфическое остывание (см. модель Б).

Причиной сложной истории остывания может быть прогрев при интрузивном магматизме, метаморфизм или тектоническое опускание. Калк и Несер [3] изучали влияние более позднего внедрения базальтов на исчезновение треков в сфене и апатите из вмещающих гранитных пород. Поскольку частичное исчезновение треков может происходить при температурах значительно более низких, чем температуры метаморфических реакций, низкотемпературные фазы можно определить датированием по трекам деления, особенно в апатите [11]. В отдельных случаях для сосуществующих минералов с различной способностью к сохранению треков имели место различные модели остывания. Так обстоит дело со сфеном и апатитом из кристаллического основания Оденвальда. Для сфена по трекам деления получаются герцинские возрастные значения, тогда как в апатите трековые «часы» были «заведены» во время мезозойского опускания фундамента [30].

Для интерпретации значений возраста, полученных по трекам деления, очень важно выявить, какая из моделей остывания имела место. Брать в расчет всю независимую геологическую информацию — один из путей, которым можно этого достичь. Большую помощь могут принести и дополнительные радиометрические данные. К счастью, изучение треков деления само по себе способствует решению этой проблемы, когда оно имеет дело с анализом размера треков. Этим путем для данной популяции треков деления можно установить, какая фракция треков претерпела частичное исчезновение треков и какая фракция добавилась после последней фазы исчезновения треков. Имеющее геологический смысл значение возраста может быть рассчитано по каждой субпопуляции треков деления [17]. По модели А ископаемые треки деления имеют фактически то же самое распределение размеров, что и индуцированные треки деления. По модели Б популяция ископаемых треков деления состоит из сравнительно более мелких треков, чем индуцированные треки (рис. 4). По модели В наблюдается характерное бимодальное распределение размеров ископаемых треков.

Во всех случаях, когда выявлены частично исчезнувшие треки деления, можно ввести поправку на процесс исчезновения треков. Таким путем можно скорректировать значения возраста по трекам деления, заниженные из-за исчезновения треков при прогреве. В настоящее время имеются две методики коррекции

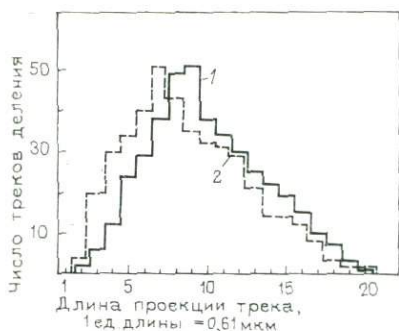


Рис. 4. Гистограмма распределения длин треков деления в апатите из Альп.

Ясно видно, что популяция треков спонтанного деления содержит больше более мелких треков, чем популяция индуцированных треков. Причиной этого является частичное исчезновение треков, так как апатит остывает медленно, проходя через зону частичной стабильности треков. (Апатит KAW 80, травление 45 с. 5%-я HNO_3 , 20 °C).

Треки: 1 — спонтанные; 2 — индуцированные.

ции» должны быть установлены для каждого образца. Эта методика корреляции была применена к тектитам [20, 4], вулканическим стеклам [17, 22] и апатиту [29].

Методика коррекции «плато». Данная методика использует более высокую термальную стабильность частично исчезнувших треков по сравнению со свежими индуцированными треками [18]. В лаборатории ископаемые и индуцированные треки совместно подвергаются отжигу в несколько приемов в условиях контроля. Отношение плотности ископаемых треков к плотности индуцированных наносится на диаграмму в виде функции температуры продолжающегося отжига. В образце с частичной потерей ископаемых треков отношение возрастает, пока, наконец, величина его не становится постоянной («плато» на упомянутой диаграмме). В значение возраста, рассчитанное по этой величине, вносится поправка на первоначальную частичную потерю треков. По этой методике корректировались значения возраста по трекам деления для тектитов, обсидиана и апатита.

Когда к одним и тем же образцам тщательно применяются обе методики, в результате получают согласованные значения возраста. Это было продемонстрировано на обсидиане [31], тектитах и стеклах из импактного кратера [21], апатите из вулкана Катценбукель (70 млн. лет). При интерпретации скорректированных значений возраста по трекам деления следует иметь в виду, что корректируется только частичное исчезновение тре-

значений возраста: «по размерам треков» и методика «плато».

Методика коррекции по размерам треков. Эта методика использует более мелкий размер частично исчезнувших треков по сравнению с только что индуцированными [20]. По степени уменьшения их размера может быть рассчитана первоначальная (до эпизода исчезновения) плотность, с использованием экспериментально установленной корреляции между плотностью треков и уменьшением их размера из-за частичного исчезновения (см. рис. 2, «кривые корреляции»). Эта методика отнимает очень много времени, так как требуются утомительные измерения размеров, а «кривые коррек-

ков. Поэтому скорректированные значения возраста по трекам деления датируют время, когда образец в последний раз переходил из температурной зоны нестабильности треков в зону частичной стабильности. Это может быть или временем образования, или временем остывания. Например, скорректированное значение возраста в модели Б является еще возрастом остывания, но связано с более высокими температурами, чем нескорректированное значение.

В заключение надо сказать, что хотя датирование по методу треков деления может показаться на первый взгляд довольно легким, его инструментальная простота не должна явиться причиной поверхностной интерпретации возрастных значений. Вдумчиво примененное датирование по методу треков деления покажет время образования минерала и породы и поможет расшифровать термальную историю породы. В этом, вероятно, и заключаются его главные возможности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bigazzi S. G., Bonadonna F. P., Belluomini G., Malpieri L. Studi sulle ossidiane italiane, IV. Datazione con il metodo delle tracce difissione. *Boll. Soc. Geol. It.* 90, 469—480 (1971).
- ✓ 2. Burchart J., Reimer G. M. Effect of ionic solutions on fission track stability in apatite. *Trans. Am. Nucl. Soc.* 15, 129—130 (1972).
3. Calk L. C., Naeser C. W. The thermal effect of a basalt intrusion on fission tracks in quartz monzonite. *J. Geol.* 81, 189—198 (1973).
4. Durrani S. A., Khan H. A. Annealing of fission tracks in tektites: corrected ages of bediasites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 9, 431—445 (1970).
5. Fleischer R. L., Hart H. R., jr.: Fission track dating: techniques and problems. *Proceedings Burg Wartenstein Conference on Calibration of Hominoid Evolution*. Bishop, W. W., Miller D. A., Cole S. (eds.). Edinburgh: Scottish Academic Press, pp. 135—170 (1972).
6. Fleischer R. L., Price P. B. Fission track evidence for the simultaneous origin of tektites and other natural glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 755—760 (1964).
- ✓ 7. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. Effects of temperature, pressure and ionization on the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses. *J. Geophys. Res.* 70, 1497—1502 (1965a).
- ✓ 8. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M., Leakey L. S. B. Fission track dating of Bed 1, Olduvai Gorge. *Science* 148, 72—74 (1965b).
9. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. *Nuclear Tracks in Solids*. Berkeley: Univ. of Calif. Press (1975).
10. Gentner W., Storzer D., Wagner G. A. New fission track ages of tektites and related glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1075—1081 (1969).
11. Kelly W. C., Wagner G. A. Paleothermometry by combined application of fluid inclusion and fission track methods. *N. Jb. Min. Mh., Jg.* 1977, 1—15 (1977).
- ✓ 12. Lakatos S., Miller D. S. Evidence for the effect of water content on fission track annealing in volcanic glass. *Earth Planet. Sci. Lett.* 14, 128—130 (1972).
13. Naeser C. W., Dodge F. C. W. Fission track ages of accessory minerals from granitic rocks of the Central Sierra Nevada batholith, California. *Bull. Geol. Soc. Am.* 80, 2201—2212 (1969).
- ✓ 14. Naeser C. W., McKee E. H. Fission track and K-Ar ages of Tertiary ash-flow tuffs, North-Central Nevada. *Bull. Geol. Soc. Am.* 81, 3375—3384 (1970).

15. *Reimer M., Wagner G. A.* Fission track studies of Alpine epidots and garnets. *Ann. Soc. Geol. Belg.* 94, 127 (1972).
16. *Seward D.* Age of New Zealand Pleistocene substages by fission track dating of glass shards from tephra horizons. *Earth Planet. Sci. Lett.* 24, 242—248 (1974).
17. *Storzer D.* Fission track dating of volcanic glasses and the thermal history of rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 8, 55—60 (1970).
18. *Storzer D., Poupeau G.* Ages-plateaux de minéraux et verres par la méthode des traces de fission. *C. R. Acad. Sci. Paris* 276, Serie D, 137—139 (1973).
19. *Storzer D., Selo M.* Uranium content and fission track ages of some basalts from the FAMOUS area. *Bull. Soc. Geol. France* 18, 807—810 (1976).
20. *Storzer D., Wagner G. A.* Correction of thermally lowered fission track ages of tektites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 463—468 (1969).
21. *Storzer D., Wagner G. A.* Fission track dating of meteorite impacts. *Meteoritics* 12/3 (1977).
22. *Suzuki M.* Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan. Part I—Frame for reconstructing human activity in obsidian. *J. Fac. Sci. Univ. of Tokyo, Sec. V, IV*, 241—318 (1973).
23. *Wagner G. A.* Fission track dating of apatites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 4, 411—415 (1968).
24. *Wagner G. A.* Spaltspurenalter von Mineralen und Gesteinen: eine Übersicht. *Fortschr. Min.* 49, 114—145, 1972.
25. *Wagner G. A.* Spaltspurendatierung an Apatit und Titanit aus den Subvulkaniten des Kaiserstuhls. *N. Jb. Min. Mh., Jg.* 1976, 389—393 (1976).
26. *Wagner G. A.* Archaeological Applications of fission track dating. *Nuclear Track Detection* 2, 51—64 (1978).
27. *Wagner G. A., Reimer G. M.* Fission track tectonics: The tectonic interpretation of fission track apatite ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* 14, 263—268 (1972).
28. *Wagner G. A., Reimer G. M., Jäger E.* Cooling ages derived by apatite fission track, mica Rb-Sr and K-Ar dating: The uplift and cooling history of the Central Alps. *Memoir. Istit. Geol. Min. Univ. Padova* 30, 1—27 (1977).
29. *Wagner G. A., Storzer D.* Interpretation von Spaltspurenaltern am Beispiel von natürlichen Gläsern, Apatiten und Zirkonen. *Eclogae Geol. Helv.* 63/1, 335—344 (1970).
30. *Wagner G. A., Storzer D.* Spaltspuren und ihre Bedeutung für die thermische Geschichte des Odenwaldes. *Aufschluß, Sonderband* 27, 79—85 (1975).
31. *Wagner G. A., Storzer D., Keller J.* Spaltspurendatierung quartärer Gesteinsgläser aus dem Mittelmeerraum. *N. Jb. Min. Mh., Jg.* 1976, 84—94 (1976).

Г. ВАГНЕР

Определение возраста в археометрии

На археологию в последние два десятилетия оказало большое влияние применение и развитие новых методов, заимствованных из физики, химии, биологии и наук о Земле. Они включают химические и изотопные анализы, определение возраста, геофизическую разведку и др. Для этой новой дисциплины предложен термин «археометрия».

1. ОБЩИЙ ОБЗОР ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДАТИРОВАНИЯ

Цель этой статьи — дать краткое введение в методы физического и химического датирования, применяемые в настоящее время в археологии. В таблице приведена сводка этих методов. Хотя другие геологические и биологические методы датирования, такие, как стратиграфия, подсчет и корреляция ленточных глин, спорово-пыльцевой анализ, дендрохронология, в широком смысле также относятся к археометрии, здесь они не рассматриваются.

Среди археометрических часов наибольшее значение имеют те, которые основаны на явлении радиоактивности. Такие часы дают независимый результат и в принципе не нуждаются в калибровке, поскольку скорости радиоактивного распада известны и постоянны. Строго говоря, последнее положение не является таким уж безусловным, по крайней мере для радиоуглеродного метода. Первоначальное предположение, что содержание радиоактивного углерода в атмосфере и биосфере не менялось, оказалось ложным из-за вариаций в интенсивности космических лучей. Поэтому в последнее время широко проводилась калибровка радиоуглеродных возрастов по годичным кольцам деревьев. В настоящее время радиоуглеродный метод широко применяется в многочисленных археологических лабораториях по всему миру.

В археометрии К-Аг метод используется редко, так как его нельзя применить к образцам из временного интервала до 10^5 лет, который обычно и представляет археологический интерес. Хорошо известным примером использования этого метода является датирование Куртисом и Эвериденом базальта из ущелья Олдовой с остатками древнейших гоминид.

Менее известные методы датирования — термолюминесцентный и треков деления; оба метода основаны на эффекте радиационного разрушения под действием ядерного излучения и подробно рассмотрены в последующих разделах.

Так называемые урановые — неравновесные методы датирования основаны на нарушении радиоактивного равновесия между продуктами распада урана. Отношения $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ и $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ используются главным образом для датирования известковых натечков в палеолитических пещерах. Отношение $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ применяется для установления подлинности картин, содержащих свинцовый пигмент.

Археомангнитное датирование использует явление остаточной термонамагниченности, которая возникает в керамике, печах для обжига, горелой почве, и приобретает объектом в процессе остывания после воздействия огня. При этом в объекте запечатлеваются интенсивность и направление земного магнитного поля, изменяющегося со временем. Для археомангнитного метода необходимо иметь региональные калибро-

Физические и химические методы археометрического датирования

Метод	Возрастной предел, лет	Датируемое событие	Основные датируемые материалы
К-Аг	$\geq 10^5$	Образование пород и минералов или последний прогрев	Выбросы вулканического пепла и потоки лав, полевые шпаты, биотит
Треков деления	$\geq 10^3$	То же	Природное стекло (обсидиан, пемза), искусственное стекло, циркон, сфен, апатит
Термолюминесцентный	$\geq 10^2$	Последний прогрев	Керамика, гончарные изделия, кирпичи, прогретые породы (кремень, песчаник), шлак
Урановые — неравновесные Th-230 Pb-210	$\leq 3 \cdot 10^5$ ≤ 200	Образование известковых пород Расплавление свинца	Кораллы, кости, травертин, сталагмиты
Радиоуглеродный	$\leq 5 \cdot 10^4$	Гибель организма	Белый свинцовый пигмент Дерево, древесный уголь, семена, орехи, бивни, кости, раковины
Археомангнитный	Неограниченный	Последний прогрев	Керамика (кирпичи, черепица, гончарные изделия), обожженная почва (печи для обжига, кострища), шлак
Гидратация	$\leq 10^5$	Появление трещиноватости (изготовление изделия)	Обсидиан
Иризация (измерение слоя выветрелого стекла)	$\leq 2 \cdot 10^3$	Погребение	Искусственное стекло
Фтор-уран-азотный анализ	Для грубой оценки возраста	Гибель с последующим погребением	Кости, рога, зубы
Рацемизация	$\leq 10^6$	То же	Кости, зубы, бивни

вочные кривые временных вариаций параметров магнитного поля.

Все остальные методы, показанные в таблице, основаны на химических реакциях: диффузия и реакция почвенной воды на поверхности изделий из обсидиана (гидратация); образование расслоенной корочки выветривания на придирующей поверхности искусственных стекол (нарушение иризации); увеличение содержания урана и фтора и уменьшение содержания органических веществ в костях за счет реакции обмена с грунтовыми водами (FUN-анализ) и, наконец, рацемизация аминокислот в костях. Основным ограничением в применении названных методов являются местные и временные вариации скорости протекания реакции. Эти методы позволяют установить возра-

стную последовательность образцов, находившихся в одинаковых физико-химических условиях. Для измерения конкретного возраста должны быть независимыми методами определены скорости протекания реакций. Подробности можно почерпнуть из списка рекомендуемой литературы, который приложен к настоящей статье.

2. ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ (ТЛ) ДАТИРОВАНИЕ

Известно много попыток применить ТЛ-датирование к геологическим материалам [10]. Однако из-за сложности самого явления ТЛ и трудностей определения мощности дозы облучения результаты остаются пока проблематичными. Тем не менее наблюдается большой прогресс в датировании этим методом керамики [1].

Из-за сложности этот метод далек от того, чтобы стать обычным в археологическом датировании. И все же он успешно применяется для решения многих проблем археологического датирования. Одним из больших преимуществ метода является возможность его применения к археологическому материалу: к гончарным изделиям, на которых в большой мере базируется хронология ранней истории. Говоря геологическим языком, здесь мы имеем дело со счастливой возможностью непосредственного датирования «руководящих ископаемых». Кроме керамики ТЛ-датирование можно применять к таким археологическим материалам как стекло, кости, раковины, горелые почвы и обожженные камни. Даже на современной начальной стадии применения метод ТЛ-датирования представляется многообещающим, в особенности для обожженных кремней и песчаников.

Термолюминесценция представляет собой эмиссию света, которая происходит при нагревании вещества, но не является нормальным тепловым свечением. Явление не повторяется при повторном нагревании. Хотя явление ТЛ понято еще не полностью, считается, что в общих чертах это радиация, испускаемая при возвращении метастабильных электронов в устойчивое состояние в твердом диэлектрике. Метастабильные электроны освобождаются из ловушек под воздействием тепла. График зависимости эмиссии света от температуры нагревания называется спектром свечения (рис. 1). Чем выше температура спектра, тем из более глубоких ловушек освобождаются электроны. Следовательно, при высоких температурах спектра ТЛ более устойчива к уменьшению температуры.

В качестве примера ТЛ-датирования рассмотрим черепок, погребенный в почве. В какой-то степени и черепок, и почва содержат радиоактивные элементы U, Th (обычно несколько миллионных частей) и K (обычно несколько процентов). Во все время погребения ионизирующее излучение, возникающее при радиоактивном распаде этих элементов, непрерывно воздейст-

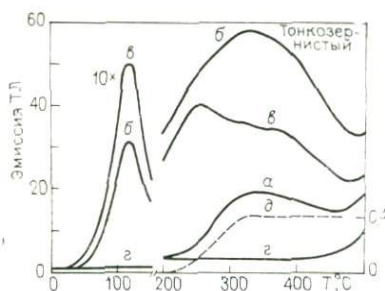


Рис. 1. Спектры термолюминесцентного свечения для кирпича из римской виллы в Бад-Крейцнахе.

а — естественная термолюминесценция (ЕТЛ); б — ЕТЛ+ТЛ, индуцированная искусственным β -излучением дозой 1500 рад; в — ТЛ, индуцированная искусственным β -излучением (1100 рад) после отжига ЕТЛ; г — фоновое накаливание; д — а) (б-а), наличие «плато» указывает на отсутствие естественного затухания ЕТЛ на спектре свечения при температурах выше 330 °С.

под кривой естественной термолюминесценции на рис. 1 отвечает дозе радиации, которую черепок получил в прошлом. Если годовая мощность дозы радиации известна, может быть определена продолжительность экспозиции образца. Мощность дозы рассчитывается по содержаниям U, Th и K в черепке и окружающей почве. Возраст по ТЛ выражается следующим уравнением

$$\text{Возраст} = \frac{\text{археологическая доза}}{\text{годовая мощность дозы}}$$

Поскольку явление ТЛ сразу после нагревания исчезает, возраст по ТЛ представляет собой время, прошедшее после последнего нагревания выше 450 °С (температуры, при которой исчезает ТЛ). Для большинства предметов из керамики это время обжига.

Хотя в принципе датирование по ТЛ выглядит простым и быстрым, имеются и большие сложности. Возможны другие, кроме излучения, причины захвата электронов ловушками, например, давление, трение, свет. Кроме того, в процессе нагревания образца причиной испускания света могут оказаться химические превращения и фазовые переходы. Если этого избежать не удастся, такие «незаконные» источники ТЛ очень сильно скажутся на значении возраста.

Далее, ТЛ может стать интенсивным уже при малых дозах радиации. Может также произойти не зависящее от температуры аномальное затухание ТЛ; оба последних случая приведут к заниженным значениям возраста. Есть и еще источники оши-

вует на черепок. Ионизирующие α - и β -частицы из-за ограниченной длины пробега (соответственно около 25 мкм и несколько миллиметров) зарождаются в самом черепке. Первичным источником γ -излучения (проникающая способность около 30 см) является окружающая почва. Воздействие ионизирующего излучения на черепок заключается в удалении электронов из своих материнских атомов. Часть этих электронов попадает в ловушки в виде метастабильных электронов, большинство которых не медленно возвращается в устойчивое состояние. Таким образом, черепок действует как дозиметр естественной радиации, а показания дозиметра можно прочесть, измеряя ТЛ черепка. Поле

бочных определений возраста: во-первых, нарушение радиоактивного равновесия продуктов распада U и Th при улетучивании Ra и, во-вторых, экранирование излучения, возникающее при различном содержании влаги в порах черепка и почвы.

В минералогическом отношении керамика обычно состоит из смеси тонкозернистой глинистой массы с крупными зёрнами кварца и полевого шпата. В виде редких включений встречаются также такие тяжелые минералы как циркон и апатит. На ранних этапах развития метода керамический материал использовался не разделенным на фракции. В этом, однако, и заключалась причина систематических погрешностей рассматриваемого метода, поскольку в разных минеральных фазах чувствительность ТЛ и содержание радиоактивных элементов различаются на несколько порядков. Рассмотрим для примера зерно кварца диаметром в 100 мкм, включенное в тонкозернистую основную массу. Кварцу свойственны значительно более высокая чувствительность ТЛ и значительно более низкая радиоактивность, чем глинистой основной массе. Из-за ограниченного пробега α -частицы (только около 25 мкм) внутренняя часть кварцевых зёрен защищена от α -излучения.

Следовательно, мощность дозы α -излучения для зёрен кварца, которая вызовет большой ТЛ-сигнал, была бы переоценена, и значения возраста по ТЛ оказались бы слишком низкими. Исходя из таких соображений по микродозиметрии датирования методом ТЛ проводится на фракциях различного размера зёрен и минерального состава.

По методике анализа тонкозернистой фракции [17] отбираются частицы размером от 1 до 8 мкм. Мощность дозы складывается из α - и β -излучения самого осколка и γ -излучения из окружающей почвы. В методике анализа кварцевых включений [5] выделяются зёрна кварца около 100 мкм. Перед измерением ТЛ их поверхностный слой, подвергшийся α -излучению, вытраивается HF. Мощность дозы оставшихся кварцевых ядер складывается только из β - и γ -излучения. В идеальном случае обе методики, будучи примененными к одному и тому же объекту, должны дать согласованные значения возраста. Достоверность результатов, полученных по обеим методикам, была неоднократно продемонстрирована. Одним из таких примеров является ТЛ-датирование дренажных труб и очага с римской виллы в Бад-Крейцнахе (см. рис. 1). Все значения возраста и по тонкой фракции, и по включениям кварца попадают в интервал между 1690 и 1910 лет назад, что хорошо согласуется с тем, что вилла была построена и обитаема во II—III в н. э.

Еще одним применением метода, ставшим обычным, является проверка на подлинность произведений искусства [6]. Обычно бывает необходимо сделать выбор между небольшим возрастом предполагаемой подделки (обычно менее 100 лет) и возрастом подлинника (до нескольких тысяч лет). Хотя здесь достаточно намного меньшей точности определения возраста,



Рис. 2. «Коринфская» ваза, предположительно датированная VI в. до н. э.

чем в археологическом датировании, но приходится иметь дело с очень небольшим количеством анализируемого материала (обычно около 30 мг) из-за большой ценности многих произведений искусства.

Несмотря на невозможность выяснить мощность дозы γ -излучения из непосредственного окружения, ТЛ-анализ на подлинность почти всегда дает ясный ответ. Так, фрагмент «коринфской» вазы (рис. 2) с нарисованным лебедем принадлежит по стилю к VI в. до н. э. Археологи, однако, засомневались в его подлинности, и действительно, ТЛ-анализом на подлинность было установлено, что возраст предмета менее 100 лет и, следовательно, он является современной подделкой.

3. ДАТИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ТРЕКОВ ДЕЛЕНИЯ (ТД)

Метод ТД, который оказался очень полезным в геохронологии, в археологическом датировании до сих пор почти не применялся, главным образом из-за малого числа треков, накопившихся в археологическом материале за относительно кратковременное присутствие на Земле человека. Чтобы достичь до-

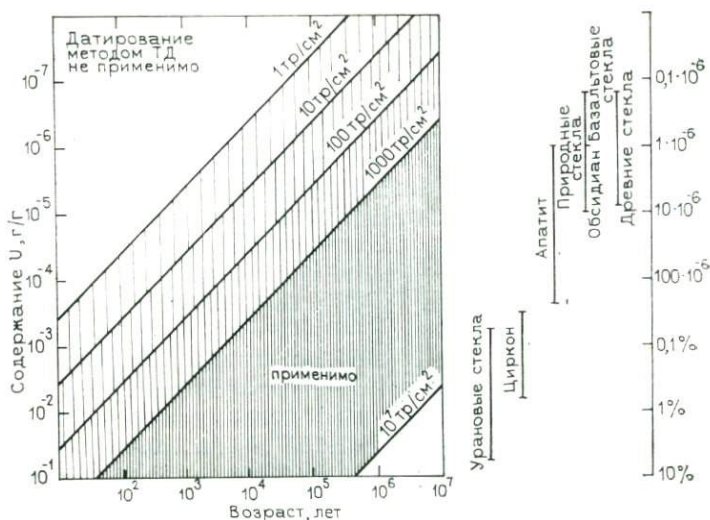


Рис. 3. Пригодность образца для датирования методом треков деления в связи с содержанием в нем урана и возрастом.

стоверного результата, надо сосчитать сотни или, еще лучше, тысячи треков. Для этого, как можно видеть из рис. 3, требуется достаточно высокое содержание урана. При содержании U 10 мкг/г за 1000 лет образуется только несколько треков на 1 см^2 . Подсчет треков при столь малой плотности занимает очень много времени. Например, содержание U в осколке голубоватого стекла из стены римских бань в Шасноне близ Лиможа составляет всего 3 мкг/г. Установить методом ТД, что возраст осколка составляет 1830 лет, потребовало бы около 100 ч подсчета треков. Поэтому-то датирование методом треков деления большей части искусственных стекол непрактично, хотя метод работает хорошо. Необходимое условие достаточно высокого содержания урана сильно ограничивает возможности применения этого метода к археологическим находкам.

Датирование методом ТД основано на спонтанном делении ^{238}U . Хотя скорость такого деления очень мала (период полураспада около 10^{16} лет), оно может быть использовано для определения возраста, потому что можно сделать видимым каждый единичный акт деления. Вдоль траектории движения осколки деления оставляют после себя тонкие каналы нарушенной атомной решетки, которые с помощью протравливания можно расширить до таких размеров, что они станут видимыми под микроскопом (рис. 4). Треки деления обнаруживаются во многих минералах и стеклах, не проводящих электричества. Число таких «спонтанных» или «ископаемых» треков деления зависит от возраста и содержания урана в образце. Чтобы определить содержание урана, образец облучают тепловыми (медленными)

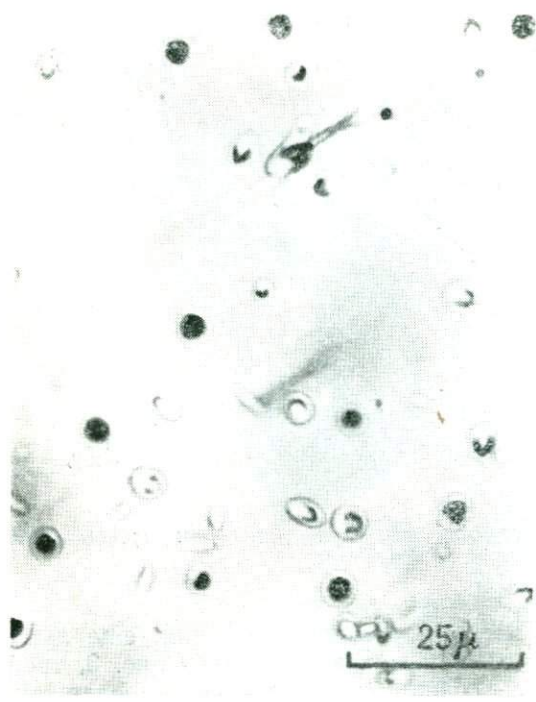


Рис. 4. Многочисленные индуцированные треки деления в обсидиане из Габелотто, о-в Липари (протравлено в течение 3 мин в 16 %-й HF при 23 °С).

нейтронами. Под действием этого облучения индуцируется деление ^{235}U , при котором также образуются треки, пригодные для протравливания,— совершенно аналогичные трекам спонтанного деления ^{238}U . По числу таких «индуцированных» треков деления рассчитывается содержание урана.

В практике датирования образец сначала подготавливают, затем из него изготавливают полированный шлиф, который подвергают травлению. Треки деления считают под микроскопом. На следующем этапе образец нагревают до такой степени, чтобы обеспечить полное исчезновение треков деления. Образец облучают тепловыми нейтронами. После повторного шлифования, полирования и травления производят подсчет индуцированных треков деления. Значение возраста рассчитывают согласно следующему уравнению:

$$\text{Возраст по ТД} = \rho_s \cdot n \cdot \sigma_f \cdot I / \rho_i \cdot \lambda_f,$$

где ρ_s — плотность треков спонтанного деления; ρ_i — плотность треков индуцированного деления; σ_f — сечение деления ядра ^{235}U ($= 580 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$); I — изотопное $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ($= 0,007253$); λ_f — константа распада для спонтанного деления ^{238}U ($= 8,46 \cdot 10^{-17} \text{ год}^{-1}$; при расчетах возраста по ТД используются и другие значения константы, см. статью Несера в настоящей книге).

Для интерпретации полученных данным методом значений возраста важно понимать явление исчезновения треков. Эта проблема наряду с другими более детально рассматривается в настоящем сборнике в статьях по применению метода ТД в геологии. Здесь лишь надо подчеркнуть, что непроявленные треки исчезают при повышенных температурах. Критические температуры исчезновения треков различны для разных веществ. И в зависимости от степени отжига исчезновение треков может быть частичным или полным.

Другими словами, при полной утрате треков происходит перестановка «трековых часов». Лучше всего это можно пояснить на примере с обсидианом. Обсидиан представляет собой природное стекло, которое образуется при быстром остывании лавы. Если после отверждения стекла сохраняются все треки, значение возраста по ТД даст нам время образования обсидиана. Если бы доисторический человек подобрал кусок обсидиана, чтобы сделать из него орудие, и на какой-то стадии его изготовления нагрел обсидиан до температуры свыше 400 °С, при которой происходит полная утрата треков, тогда значение возраста по ТД дало бы время изготовления орудия. С другой стороны, нагревание могло бы сказаться лишь в частичном исчезновении имевшихся ранее треков. Значение возраста такого изделия оказалось бы где-то между временем образования породы и временем изготовления орудия. Изучением размеров треков можно все же определить оба эти возраста, потому что частично отожженные треки меньше треков, не подвергшихся отжигу. Наконец, во все время изготовления орудия могло и не происходить нагревания, тогда возраст по ТД отвечал бы времени образования обсидиана.

Действительно, все эти гипотетические случаи встретились при датировании обсидиановых орудий и отщепов из Эквадора (рис. 5). Даже на одних и тех же археологических участках

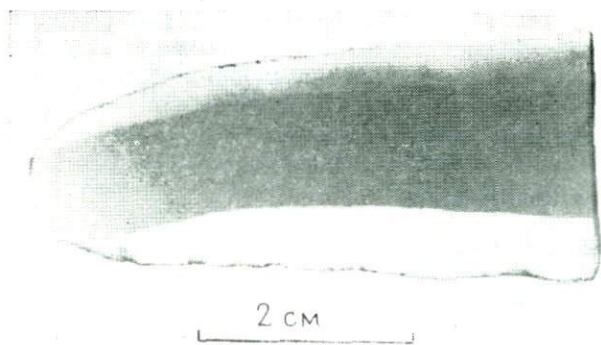


Рис. 5. Обсидиановый нож из Эквадора. Его возраст по трекам деления 1,64 млн. лет относится к геологическому образованию обсидиана. Это позволило установить, откуда был взят необработанный обсидиановый материал.

совместно встречаются отщепы, не подвергшиеся отжигу. Сейчас еще не ясно, на какой стадии изготовления орудия (при добычании обсидиана или его обработке) или даже его использования было применено нагревание. Тем не менее археологическая информация, получаемая при изучении в обсидиане трещин, многогранна. Кроме времени изготовления орудия или пользования им, она позволяет установить степень нагрева, а геологический возраст обсидиана — источник необработанного материала.

Аналогичным образом, для археологического датирования могут быть использованы содержащиеся в породах минералы, богатые ураном. На этом пути возможности метода ТД все еще полностью не раскрыты. Рассмотрим предысторию очага, сложенного из гранитных валунов. Гранит содержит в виде аксессуарных минералов апатит, циркон, сфен и другие уран-содержащие кристаллы. Под действием огня «трековые часы» в некоторых или даже во всех этих минералах, в зависимости от нагрева, могли быть переставлены. Гончарные изделия, керамика также часто содержат в глинистой массе эти богатые ураном минералы. Поэтому можно было бы определить время разведения огня и даже температуру, до которой нагревались породы и гончарные изделия.

Помимо непосредственного применения к изделиям датирование по ТД в отдельных случаях может быть также применено для стратиграфического расчленения разреза, содержащего предметы человеческой деятельности и находки гоминид. Пригодными для датирования методом ТД эти слои становятся в случае переслаивания с вулканическими туфами и потоками. Для определения возраста можно отбирать как стекла (пемза, обсидиан и др.), так и минералы — апатит, сфен, циркон. Такое применение метода было продемонстрировано Флейшером и др. [4] на примере ущелья Олдовой с остатками гоминид и Херфордом и др. [8] в районе национального парка Ист-Рудольф. В обоих случаях метод ТД дополнял К-Аг метод. Как видно из расхождений значений возраста по обоим районам, К-Аг определения по вулканическим породам часто дают противоречивые результаты из-за контаминации избыточным аргоном или потери аргона.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку и геология, и археология являются науками историческими, определение возраста имеет для них очень большое значение. На развитие и той, и другой науки очень повлияло внедрение физических и, в меньшей степени, химических методов датирования. Если в науке о Земле такие методы уже установились, в археологических дисциплинах они пока еще усиленно развиваются. С каждым годом совершенствуются существующие методы, расширяется поле их применения и

разрабатываются новые методы. Многие методы, используемые для датирования археологических событий, первоначально предназначались для определения возраста молодых пород. Существуют поэтому тесные связи между этими двумя областями: геохронологией и археометрией. Как уже указывалось в этой статье при разборе методов ТЛ и ТД, большинство методов работает в определенном диапазоне археологической временной шкалы, применимо только к определенным веществам, и анализы должны проводиться в специальных лабораториях.

Для решения проблем, связанных с археологическим датированием, существенное значение имеют объединенные усилия различных научных дисциплин, от физических и геологических до археологических. Такое взаимодействие наук является важнейшим стимулом, что уже доказано на примере успешного развития геохронологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aitken M. J.* Physics and Archaeology. Oxford. Clarendon Press (1974).
2. *Bishop W. W., Miller J. A.* (eds.). Calibration of Hominid Evolution. Edinburgh, New York: Scott. Academic Press (1972).
3. *Brothwell D., Higgs E., Clark G.* (eds.). Sciences in Archaeology, 2nd ed. Bristol: Thames and Hudson (1969).
4. *Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M., Leakey L. S. B.* Fission track dating of bed I, Olduvai Gorge. Science 148, 72—74, (1965).
5. *Fleming S. J.* Thermoluminescent dating: refinement of the quartz inclusion method. Archaeometry 12, 133—145, (1970).
6. *Fleming S. J.* Authenticity in art. The Scientific Detection of Forgery. London, Bristol: Inst. of Physics, 1975.
7. *Fleming S. J.* Dating in Archaeology. London: Dent 1976.
8. *Hurford A. J., Gleadow A. J. W., Naeser C. W.* Fission track dating of pumice from the KBS tuff, East Rudolf, Kenya. Nature (London) 263, 738—740, (1976).
9. *Leakey L. S. B., Evernden J. F., Curtis G. H.* Age of bed I, Olduvai Gorge, Tanganyika. Nature (London) 191, 478—479, (1961).
10. *McDougall D. J.* (ed.) Thermoluminescence of Geological Materials. London, New York: Academic Press 1968.
11. *Michael H. N., Ralph E.* (ed.) Dating Techniques for the Archaeologist. Cambridge/Mass., London: MIT Press (1971).
12. *Michels J. W.* Dating Methods in Archaeology. New York, London: Seminar Press (1973).
13. *Newton R. G.* The enigma of the layered crusts on weathered glasses, a chronological account of the investigations. Archaeometry 13, 1—9, (1971).
14. *Tite M. S.* Methods of physical examination in archaeology. London, New York: Seminar Press 1972.
15. *Wagner G. A.* Radiation damage dating of rocks and artifacts. Endeavour 35, 3—8, (1976).
16. *Wagner G. A., Storzer D., Keller J.* Spaltspurendatierung quartärer Gesteinsgläser aus dem Mittelmeerraum. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. Jg. 1976, 84—94 (1976).
17. *Zimmerman D. W.* Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. Archaeometry 13, 29—52, (1971).

Лабораторное изучение диффузии в изотопной геологии

Объемная диффузия — один из возможных механизмов, посредством которых происходит миграция химических элементов и изотопов в породах и минералах. К другим механизмам относятся перекристаллизация, действующая совместно с диффузией по границе зерен или объемной диффузией, а также инфильтрация водных или силикатных флюидов. Диффузия часто протекает гораздо медленнее, чем другие процессы переноса, но никогда полностью не прекращается (не считая условий при температуре абсолютного нуля), а потому ведет к изотопному уравниванию минералов, когда порода достаточно близка к химическому равновесию и другие механизмы перестают действовать.

Диффузию в силикатах в твердой фазе экспериментально установить очень трудно из-за крайне медленной скорости ее протекания. Так, большинство экспериментальных измерений диффузии аргона в минералах показывает настолько плохую воспроизводимость, что они практически не могут быть использованы [18].

Другая часто применяемая экспериментальная методика заключается в прогревании тонкозернистых минералов в вакууме при изотермическом режиме или при ступенчатом или непрерывном повышении температуры. Этот метод особенно широко использовался при измерении диффузии редких газов в минералах (по диффузии аргона, см. обзор [18]). В последнее время он снова стал применяться для датирования $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ методом. Коэффициент диффузии рассчитывается с учетом доли выделившегося газа, длительности эксперимента и размера минеральных зерен. Кранк [3] дал решение уравнений диффузии для различной формы зерен, которая может быть аппроксимирована сферой, бесконечным цилиндром или бесконечной пластиной. Поскольку слюды и амфиболы наиболее пригодны для датирования К-Аг методом, многие исследователи изучали диффузию аргона в этих минералах в условиях высокого вакуума.

Однако ни в одном случае эти усилия не принесли значимых данных по объемной диффузии, поскольку водосодержащие минералы в вакууме при повышенной температуре нестабильны и разлагаются с выделением большей части или всего аргона. Этот процесс определенно не имеет отношения к объемной диффузии. Можно было бы предполагать, что потеря аргона в естественных условиях также контролируется реакциями разложения, однако едва ли можно утверждать, что при экспериментальных исследованиях в вакуумной установке вос-

производятся условия, которые имеют место в природных метаморфических реакциях.

Джилетти [5] обобщил данные по диффузии в рамках геохронологических исследований и показал возможность проведения значимых и воспроизводимых диффузионных экспериментов. К таким экспериментам предъявляются следующие основные требования: 1) в ходе эксперимента должна присутствовать только одна минеральная фаза, остающаяся стабильной; 2) должна быть определена эффективная геометрия зерна; 3) или должен иметь место обмен значительного количества мигрирующей изотопной разновидности со средой, окружающей минеральные зерна, либо, если это возможно, необходимо определить реальный градиент концентрации в минерале; 4) необходимо провести изотермический отжиг с тем, чтобы показать, что зависимость миграции от времени подчиняется законам диффузии. Продолжительность конкретных экспериментов должна различаться по крайней мере на порядок.

Чтобы отвечать критерию стабильности, диффузионные эксперименты на водосодержащих минералах должны проводиться в гидротермальном режиме, причем гидротермальный раствор должен достаточно точно удовлетворять условию равновесности состава, так, чтобы минеральные зерна не вступали в реакцию или не перекристаллизовывались. Ряд примеров таких гидротермальных диффузионных экспериментов приводятся Хофманном и Джилетти [11], Джилетти [6], Фоландом [4] и Юндом и Андерсоном [20, 21].

Другой метод, который в принципе имеет преимущество перед обсуждавшимися выше методами валового обмена (или валовой потери аргона), заключается в определении реальных градиентов концентрации в образце. Обычно используют вещества со сравнительно высоким коэффициентом диффузии (металлы, соли, стекла), но у многих силикатных минералов коэффициенты диффузии столь малы, что экспериментально достижимые диффузионные смещения фиксируются в зерне не более чем на 1 мкм от поверхности. Это затруднение можно преодолеть путем проведения опытов при более высокой температуре (если позволяет стабильность минерала) или путем усовершенствования разрешающей способности измерения градиента. Бунинг, Басек [2] и Мизенер [15] исследовали взаимную диффузию Fe-Mg в оливине при высоких температурах, применяя для определения химических градиентов электронный микрозонд. Мисра и Венкатасубраманиян [16] использовали для определения диффузионных градиентов ^{90}Sr в полевых шпатах тонкие срезы и вычислительную технику. Вероятно, наиболее перспективный метод — ионный микрозонд для измерения субмикронных химических или изотопных градиентов [12, 8]. В этом методе первичный ионный пучок удаляет тонкие слои в (единицы нанометров) материала с поверхности образца. Этот удаленный материал анализируется на содержание изо-

Коэффициенты диффузии некоторых элементов

Элемент	Материал	Условия проведения эксперимента	D_0	$10^{-10}Q$	$T^\circ C$	Источник
Ag	Флогопит	1 атм—15 кбар (~ 100 кПа — 15×10^5 кПа), гидротермальные	0,75	57,9	550—1080	[6,9]
Ag	Ортоклаз	2 кбар (2×10^5 кПа), гидротермальные и в вакууме	$9,82 \times 10^{-3}$	43,8	500—800	[4]
Sr	Ортоклаз перпендикуляр к (001)	На воздухе	6×10^{-4}	42,2	800—870	[16]
Sr	Микроклин перпендикуляр к (010)	То же	5×10^{-4}	38,6	800—870	[16]
Sr	Обсидиан	»	0,055	42,7	680—950	[14]
Sr	Базальт	»	0,278	43,5	1260—1440	[13]
O	Базальт	В среде CO_2 или O_2	$6,0 \times 10^{-4}$ (по опубликованным рисункам)	87,5	1250—1525	[17]
O	Флогопит	2 кбар (2×10^5 кПа), гидротермальные	$1,03 \cdot 10^{-9}$	29	500—800	[7]
O	Микроклин	То же	$2,8 \cdot 10^{-6}$	29,6	400—700	[20]
O	Адуляр	»	$5,3 \cdot 10^{-7}$	29,6	400—700	[20]
O	Альбит	2 кбар ($2 \cdot 10^5$ кПа)	$2,3 \cdot 10^{-6}$	37	600—800	[1]

топов (или элементов) с помощью вторичного масс-спектрометра.

Высокая разрешающая способность ионного микрозонда открывает возможность измерения коэффициентов диффузии непосредственно при интересующей температуре. Так, например, если таким путем можно обнаружить диффузионное смещение в 10 нм, то в результате эксперимента, продолжающегося 4 месяца, можно определить коэффициент диффузии со значением вплоть до $D \approx h^2/t = 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. При таком коэффициенте диффузии потребовалось бы $t = x^2/D \approx 30$ млн. лет для получения диффузионного смещения в 100 мкм. Эти масштабы расстояния и времени — примерно того же порядка, что и при потере значительной части радиогенного стронция или аргона минеральными зернами.

В таблице приведены последние данные, представляющие интерес для специалистов в области изотопной геологии, при этом коэффициент диффузии дается по уравнению Аррениуса $D = D_0 e^{-Q/RT}$, где Q — энергия активации, кал·моль⁻¹

(дж·моль), $R=1,9872$ кал·моль⁻¹·град⁻¹ ($R=8,3144$ Дж× моль⁻¹·град⁻¹), T —абсолютная температура (по шкале Кельвина).

Первые попытки оценить влияние давления на коэффициенты диффузии в силикатах были предприняты Мизенером [15], который установил, что в оливине при увеличении давления до 35 кбар коэффициент взаимной диффузии Fe-Mg уменьшается на порядок. Джилетти и Таллис [9] не обнаружили существенных изменений коэффициента диффузии аргона в флюорите при давлении воды от 2 до 15 кбар. Наконец, Юнд и Андерсон [21] установили, что диффузия кислорода возрастает на порядок при увеличении давления воды от 125 до 4000 бар. Они связывают это явление с возрастающей активностью «воды» (H₂O, H⁺ или OH⁻) в полевом шпате.

Многие петрологи и специалисты в области геохимии изотопов оспаривают то, что данные по объемной диффузии имеют отношение к процессам, происходящим в геологических условиях. При этом они исходят из того обстоятельства, что метаморфизм, как правило, сопровождается значительной перекристаллизацией. Кроме того, широко распространено представление о том, что скорости метаморфических реакций существенно возрастают в присутствии гидротермального флюида. Такая точка зрения несомненно подтверждается во многих случаях. Тем не менее, возможностью наблюдать метаморфические ассоциации в породах мы обязаны тому, что на какой-то стадии вблизи (предположительно) максимальной температуры реакции прекращаются, и затем эти ассоциации замораживаются. Однако объемная диффузия продолжается и после этого до тех пор, пока система не охладится настолько, что диффузионное смещение станет пренебрежимо мало по отношению к размеру зерна. Таким образом, потеря радиогенных изотопов посредством объемной диффузии представляется единственным правдоподобным объяснением того, что изотопные системы, образованные различными материнскими и дочерними элементами, показывают разные кажущиеся возрасты для одного и того же минерала, как это было установлено Пёрди, Йегер [19] для альпийских фейгитов и Хартом [10] для биотитов, прогретых в процессе контактового метаморфизма вокруг штока Эльдора. Как показал Харт [10], градиенты в пределах индивидуальных зерен биотита также согласуются с этим представлением. Йегер и Хунцикер (личное сообщение) отмечают также, что альпийские возрасты охлаждения часто не зависят от размера зерна. Это наблюдение не совместимо с механизмом объемной диффузии, если только эффективный размер зерна не является почему-либо постоянно меньшим, чем физический размер зерна. Возможно, что решение этой проблемы связано с присутствием включений в слюдах, которые выступают в качестве локальных ловушек Sr_{рад}, мигрирующего в результате объемной диффузии в ходе охлаждения породы. Эти включения

могут быть затем потеряны системой при выделении и очистке минералов. Возможно, что очень детальное изучение отдельных зерен и их включений позволило бы прийти к решению вопроса о конкретном механизме потери.

Довольно сильная зависимость диффузии кислорода от давления воды [21], возможно, является причиной «замораживания» изотопно-кислородного равновесия во время, когда порода становится «сухой» по достижении или после пика метаморфизма. Как бы то ни было, попыток детально использовать эти данные по диффузии пока еще не было сделано.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson T. F., Kasper R. B.* Oxygen self-diffusion in albite under hydrothermal conditions. EOS 56, 459 (1975).
2. *Buening D. K., Buseck P. R.* Fe-Mg lattice diffusion in olivine. J. Geophys. Res. 78, 6852—6862, (1973).
3. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion, 2nd ed. Oxford University Press (1975).
4. *Foland K. A.* Ar⁴⁰ diffusion in homogeneous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspars. Geochim. Cosmochim. Acta 38, 151—166 (1974).
5. *Giletti B. J.* Diffusion related to geochronology. In: Geochemical Transport and Kinetics. Hofmann A. W., Giletti B. J., Yoder Jr., H. S., Yund R. A. (eds.). Carnegie Inst. Washington Publ. 634, 61—76 (1974a).
6. *Giletti B. J.* Studies in diffusion I: argon in phlogopite mica. In: Geochemical Transport and Kinetics. Hofmann, A. W., Giletti B. J., Yoder Jr., H. S., Yund R. A. (eds.). Carnegie Inst. Washington Publ. 634, 107—115 (1974b).
7. *Giletti B. J., Anderson T. F.* Studies in diffusion II: Oxygen in phlogopite mica. Earth Planet. Sci. Lett. 28, 225—233 (1975).
8. *Giletti B. J., Semet M. P., Yund R. A.* Studies in diffusion III: Oxygen in feldspars, an ion microprobe determination. Geochim. Cosmochim. Acta 42, in press (1978).
9. *Giletti B. J., Tullis J.* Studies in diffusion IV: Pressure dependence of Ar diffusion in phlogopite mica. Earth Planet. Sci. Lett. 35, 180—183 (1977).
10. *Hart S. R.* The petrology and isotopic-mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. J. Geol. 72, 493—525 (1964).
11. *Hofmann A. W., Giletti B. J.* Diffusion of geochronologically important nuclides in minerals under hydrothermal conditions. Eclogae Geol. Helv. 63, 141—150 (1970).
12. *Hofmann A. W., Giletti B. J., Hinthorne J. R., Andersen C. A., Comaford D.* Ion microprobe analysis of a potassium self-diffusion experiment in biotite. Earth Planet. Sci. Lett. 24, 48—52 (1974).
13. *Hofmann A. W., Magaritz M.* Diffusion of Ca, Sr, Ba, and Co in a basalt melt: Implications for the geochemistry of the mantle. J. Geophys. Res. 82, 5432—5440 (1977).
14. *Magaritz M., Hofmann A. W.* Diffusion of Sr, Ba, and Na in obsidian. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 595—605 (1978).
15. *Misener D. J.* Cationic diffusion in olivine to 1400 °C and 35 kbar. In: Geochemical Transport and Kinetics. Hofmann A. W., Giletti B. J., Yoder Jr., H. S., Yund R. A. (eds.). Carnegie Inst. Washington Publ. 634, 117—129 (1974).
16. *Misra N. K., Venkatasubramanian V. S.* Strontium diffusion in feldspars — a laboratory study. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 837—838 (1977).
17. *Muehlenbachs K., Kushiro I.* Oxygen isotope exchange and equilibrium of silicates with CO₂ or O₂. Carnegie Inst. Washington Yearb. 73, 232—236 (1974).

18. *Mussett A. E.* Diffusion measurements and the potassium argon method of dating. *Geophys. J. R. Astron. Soc.* 18, 257—303 (1969).

19. *Purdy J. W., Jäger E.* K-Ar ages on rock-forming minerals from the central Alps. *Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova* 30, 1—31 (1976).

20. *Yund R. A., Anderson T. F.* Oxygen isotope exchange between potassium feldspar and KCl solution. In: *Geochemical Transport and Kinetics*. Hofmann A. W., et al. (eds.). Carnegie Inst. Washington Publ. 634, 99—105 (1974).

21. *Yund R. A., Anderson T. F.* The effect of fluid pressure on oxygen isotope exchange between feldspar and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, in press (1978).

М. ДОДСОН

Теория возрастов охлаждения

Широко распространено представление о том, что радиометрические возрасты, полученные по метаморфическим минералам из орогенических поясов, обычно отражают время охлаждения этих минералов, а не время их первичной кристаллизации. Первоначально эта идея была детально разработана Армстронгом [1], а Харпер [9] первым продемонстрировал ее на примере британских каледонид. Общее признание, однако, она получила благодаря работам проф. Йегер и ее бернских коллег в Центральном Альпах, освещаемым в настоящей книге. Для молодого горного сооружения точность некоторых методов датирования (Rb-Sr по биотитам, K-Ar по биотитам и мусковитам и метода треков деления урана по апатитам) оказывается достаточной, чтобы воссоздать отчетливую картину охлаждения пород, проходящих через последовательный ряд «пороговых температур», т. е. температур, при которых различные системы начинают удерживать свои радиогенные дочерние элементы. Предполагается, что выше своей пороговой температуры каждая система полностью теряет дочерние элементы, а ниже этой температуры они количественно сохраняются.

Оценки пороговых температур в Альпах колеблются от 500 °C для Sr в мусковите до ~100 °C для треков деления в апатите. Эти значения были получены тремя различными методами. Во-первых, бернские ученые для оценки температур в альпийской зоне «смешанных возрастов», в которой палеозойские слюды частично потеряли радиогенный $Sr_{\text{рад}}$ во время альпийского метаморфизма, использовали метаморфические минеральные ассоциации. Они исходили из предположения о том, что температура «открытия» этих слюд, т. е. начала миграции Sr, идентична температуре их «закрытия» во время медленного охлаждения. Во-вторых, градиенты изотопных возрастов, фиксируемые в буровых скважинах, иногда можно использовать для оценки (путем экстраполяции) глубин и температур, в ус-

ловнях которых определенные минералы начинают удерживать радиогенные дочерние изотопы [17, 16]. В третьих, применяется метод, которому в основном и посвящена настоящая статья. Основа метода состоит в том, чтобы теоретически предсказать пороговые температуры исходя из экспериментально измеренной скорости потери дочерних изотопов при высоких температурах.

Поскольку рассматриваемая здесь теория касается только медленного охлаждения, термину «пороговая температура» предпочтен термин «температура закрытия». «Открытие» геохронологических систем под воздействием температурных пульсаций уже обсуждалось ранее [5].

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «ТЕМПЕРАТУРА ЗАКРЫТИЯ»

Суть понятия «температура закрытия» иллюстрируется рис. 1. Предполагается, что вблизи температуры кристаллизации продукты, возникающие при радиоактивном распаде, непрерывно удаляются из системы путем диффузии. По мере охлаждения система входит в диапазон переходных температур, в пределах которого часть дочерних атомов аккумулируется в минерале, а часть теряется. В конце концов при температуре, близкой обычной, потери становятся пренебрежимо малыми, и накопление дочерних атомов идет без всяких потерь. Вычисляя «возраст» такой системы, мы фактически экстраполируем последний отрезок кривой до оси времени, как показано на рис. 1 (пунктир). В соответствии с такой картиной процесс закрытия не является строго определенным событием. Вместе с тем температуру закрытия T_c можно точно и просто определить (см. рис. 1) как температуру системы в момент времени, отвечающий ее кажущемуся возрасту. Следовательно, эту температуру можно непосредственно связать с историей охлаждения.

Вполне допустимо, что температура закрытия может варьировать в зависимости от скорости охлаждения, причем чем меньше эта скорость, тем больше будет промежуток времени, в течение которого будет происходить полная или частичная потеря дочерних атомов, и тем ниже будет и кажущийся возраст, и соответствующая температура закрытия. Вагнер и Реймер [18] подтвердили справедливость

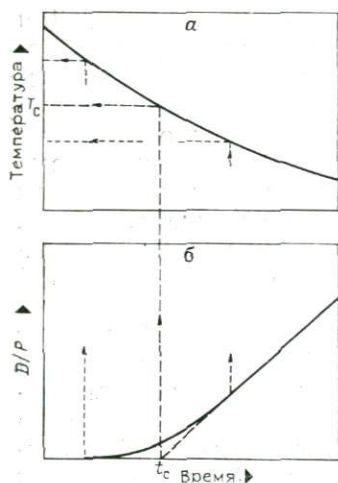


Рис. 1. Определение понятия температура закрытия.

а — кривая охлаждения; б — кривая накопления; D/P — отношение количеств дочернего и материнского изотопов. Точный пункт — примерные границы переходного диапазона температур.

этого предположения своей первой теоретической работой по температурам закрытия, в которой была дана количественная оценка отжига треков деления в медленно остывающих апатитах. Они установили, что большое изменение скорости охлаждения оказывает, хотя и не очень сильное, влияние на T_c именно в этом направлении. Додсон [3,5] представил аналитические решения, описывающие закрытие медленно остывающих K-Ar и Rb-Sr систем, и объяснил их физический смысл. Ниже кратко рассматриваются методы и результаты этих исследований и обсуждается их применение в методе треков деления.

2. ОСНОВНАЯ МОДЕЛЬ

Пригодные для датирования минералы, например биотит, рассматриваются как физически связанные (вероятно, через флюидную фазу) с каким-то очень крупным резервуаром, в котором может происходить значительная потеря радиогенных изотопов. Радиогенный аргон, вероятно, полностью покидает породу, тогда как радиогенный стронций может входить в какую-либо богатую стронцием фазу, такую, как апатит или плагиоклаз, вызывая слабые изменения концентрации или изотопного состава стронция в этой фазе. Можно рассмотреть два механизма потери. Простейший механизм — реакция первого порядка, не зависящая от геометрии зерна. При этом скорость потери может целиком контролироваться скоростью, с какой атомы радиогенных элементов покидают места, в которых они образовались. Более вероятной представляется потеря путем объемной диффузии, когда скорость потери зависит от размера либо всего минерального зерна, либо какого-то меньшего объема, который может определяться распределением трещин спайности, плоскостей дислокаций или других нарушений в структуре кристалла.

Приближенные уравнения для вычисления T_c можно вывести, используя простую физическую аргументацию. Первое уравнение определяет время, требуемое для значительной потери дочерних атомов при любой фиксированной температуре с использованием соответствующего коэффициента потери (см. ниже). Поскольку коэффициенты потери строго зависят от температуры, от нее зависит и оцененное время, требуемое для того, чтобы потеря произошла. Додсон [5] показал, что при температуре закрытия время, требуемое для изотермической потери дочерних атомов, должно быть того же порядка, что и величина, называемая константой времени охлаждения, которая определяется как время, необходимое для уменьшения коэффициента потери на величину e ($\cong 2,7$). Отсюда непосредственно получаем уравнение (6), которое приводится далее и связывает температуру со скоростью охлаждения и коэффициентами потери. Аналитическое решение задачи дает более точный результат.

3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Дифференциальные уравнения могут быть составлены следующим образом.

Потеря по реакции первого порядка

$$dc/dt = -k(t)c + p. \quad (1)$$

Объемная диффузия

$$dc/dt = D(t)/a^2(\nabla^2 c + p), \quad (2)$$

где c — концентрация радиогенного изотопа, p — скорость его образования, k — коэффициент скорости реакции первого порядка, D — коэффициент диффузии, a — диффузионная длина и t — время. Оба уравнения нужно проинтегрировать от $t=0$ ($c=0$), причем поверхностная концентрация в процессе объемной диффузии принимается равной нулю в течение всего времени.

Оба коэффициента k и D являются функциями температуры, а следовательно, и времени. Для приведения уравнений к удобному виду предполагают, во-первых, что k и D подчиняются закону Аррениуса, т. е.

$$(k, D) = (k_0, D_0) \exp(-E/RT), \quad (3)$$

где E , R и T соответственно энергия активации, газовая постоянная и абсолютная температура; k_0 и D_0 — предэкспоненциальные константы, соответствующие пределам k и D , когда T становится очень большой величиной. Далее мы предполагаем, что в переходном диапазоне температур процесс охлаждения может быть приближенно описан линейным возрастанием величины $1/T$ во времени, так что в уравнении (1) и (2) можно подставить вместо k и D

$$(k, D) = (k_0, D_0) e^{-t/\tau}, \quad (4)$$

где τ — указанная выше константа времени охлаждения, которая выражается уравнением

$$\tau = -RT_c^2/ET. \quad (5)$$

Додсон [3] предложил способы интегрирования уравнений (1) и (2), которые заключаются в преобразовании переменной времени, так чтобы коэффициенты c и ∇^2 оставались постоянными. Принимая далее, что при температуре кристаллизации $k\tau$ или $D\tau/a^2$ гораздо больше единицы (на языке математики это означает, что первичная скорость потери очень высока), получаем следующие простые аналитические выражения для температуры закрытия:

$$E/RT_c = \ln(-1,78\tau k_0) \quad (6, a)$$

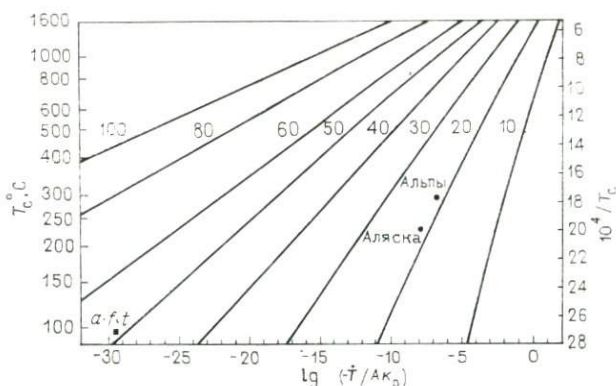


Рис. 2. Соотношения температур закрытия T_c и скорости остывания $-\dot{T}$ при различных значениях энергии активации E .

При объемной диффузии k_0 заменяется на D_0/d^2 . Цифры на кривых — E (в ккал/моль, сейчас кДж/моль). Точка *a.f.t* — соответствует охлаждению системы трюков в апатите на $10^\circ\text{C}/\text{млн. лет}$. Альпы и Аляска относятся к Rb-Sr системам в биотитах, охлаждающимся с различными скоростями.

для потери первого порядка и

$$E/RT_c = \ln(A\tau D_0/a^2) \quad (6, б)$$

для объемной диффузии,

где $A=8,7$ (линейная диффузия через бесконечную плоскость пластины), $A=28$ (радиальная диффузия в бесконечном цилиндре), $A=55$ (радиальная диффузия в сфере).

Подставляя значение τ из уравнения (5), получаем следующее соотношение между температурой закрытия T_c , скоростью охлаждения T , энергией активации E и частотным фактором D_0/a^2 :

$$E/RT + \ln(E/RT_c^2) = \ln(-AD_0/a^2T). \quad (7)$$

На рис. 2 показано соотношение между T_c и $T/(AD_0/a^2)$ при различных значениях E . Можно видеть, что температура закрытия гораздо более чувствительна к изменению E , чем к скорости охлаждения. Кроме того, чем выше энергия активации, тем меньше T_c зависит от скорости охлаждения.

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ЗАКРЫТИЯ

Уравнение (7) само по себе является недостаточным для вычисления температуры закрытия, если неизвестна скорость охлаждения. Однако для молодых альпийских слюд в качестве дополнительного ограничения можно использовать современную температуру — T_p и найти таким образом обе эти неиз-

вестные величины. Предположив, например, линейную скорость охлаждения, мы имеем:

$$T = (T_c - T_p) / t_m, \quad (8)$$

где t_m — измеренный возраст минерала. Подставив это выражение в уравнение (7), получим одно уравнение, которое можно решить относительно T_c методом итераций:

$$E/RT_c = \ln[-AD_0 t_m / a^2 (T_c - T_p \cdot RT_c^2 / E)]. \quad (9)$$

Проще всего это сделать, если взять какую-то величину T_c и, подставив ее в правую часть уравнения (9), получить новое значение. Последнее в свою очередь подставляется в правую часть уравнения (9) и так далее.

Последовательно полученные значения T_c быстро сходятся. При расчете такого рода для биотитов следует использовать данные Хофманна и Джилетти [10] по диффузии Rb в биотите, поскольку соответствующих данных по диффузии Sr в биотитах нет. Мы использовали здесь $D_0 = 2,09 \times 10^{-10}$ см²/с и $E = 21$ ккал/моль (87,864 кДж/моль). Альпийские биотиты в гнейсах обычно имеют размер чешуек 0,7 мм, откуда мы приняли $a = 0,0035$ см. Далее разумно исходить из цилиндрической геометрии ($A = 27$), поскольку диффузия в слюдах, вероятно, происходит параллельно, а не перпендикулярно плоскостям спайности [11]. Наконец, принимая, что T_p — современная температура равна 0 °С, получаем следующие результаты: биотит возрастом 10 млн. лет — $T_c = 288$ °С; 20 млн. лет $T_c = 268$ °С.

Константы времени охлаждения в этих двух случаях составляют около 1 и 2 млн. лет соответственно. Эти результаты несколько отличаются от ранее полученных Додсоном [3], вследствие того что в той статье предполагалось линейное возрастание величины $1/T$ от t_m до настоящего времени, а не линейное

Рассчитанные температуры закрытия для диаметра зерна 1 мм

Минерал, метод	D_0 , см ² /с	E , ккал/моль (кДж/моль)	A	T_c^* , °С	T_c^{**} , °С	Источник
Биотит, Rb-Sr	$2,2 \cdot 10^{-10}$	21 (87,864)	27	311	250	[10]
Флогопит, К-Аг	0,75	57,9 (242,2536)	27	464	425	[6]
Ортоклаз, Rb-Sr	$6 \cdot 10^{-4}$	41,2 (172,3808)	55	352	314	[14]
Микроклин, Rb-Sr	$5 \cdot 10^{-4}$	38,6 (161,5024)	55	317	280	[14]

* — 30° С/млн. лет.

** — 3° С/млн. лет.

уменьшение T . Такой выбор произволен, поскольку интегрирование уравнений просто предполагает, что история охлаждения может быть приближенно описана линейным возрастанием величины $1/T$ по всему переходному диапазону температур; погрешности, возникающие при таком приближении, вероятно, будут меньше, чем те, которые связаны с неопределенностью кинетических данных.

В таблице приведены теоретические температуры для некоторых других минералов с $a=0,5$ мм и скоростями охлаждения $30^\circ\text{C}/\text{млн. лет}$. Более высокие скорости соответствуют современной истории альпид, но эти теоретические расчеты нуждаются в подкреплении реальными геохронологическими данными.

5. СРАВНЕНИЕ С ГЕОЛОГИЧЕСКИМИ ОЦЕНКАМИ

Согласие между вычисленными и наблюдаемыми температурами закрытия в Альпах удовлетворительное, но вызывает одно серьезное возражение с той точки зрения, что биотиты из альпийских разломов размером зерен вплоть до 30 см показывают тот же самый возраст, а потому должны характеризоваться теми же температурами закрытия, что и биотиты из смежных гнейсов диаметром зерен <1 мм. Существуют три возможные объяснения такой аномалии: 1) для весьма различающихся биотитов геометрия диффузии не зависит от физических размеров зерна; 2) потеря происходит по реакции первого порядка; 3) температура закрытия контролируется не кинетикой, а зависит от некоторой перестройки в кристаллической решетке биотита при 300°C .

В пользу кинетической модели говорят градиенты возраста по керну скважины Эйелсон*, Аляска [17], указывающие на скорость охлаждения $0,05$ мм/год и температуру закрытия K-Ar системы в биотите 225°C . Эти данные и температура закрытия для альпийских биотитов нанесены на рис. 2, из которого видно, что различие температур закрытия согласуется с различием скоростей охлаждения (на один порядок) при условии одинаковой диффузионной длины. Кинетическая модель, кроме того, подтверждается и полевыми наблюдениями относительных температур закрытия биотитов и мусковитов как для аргона, так и для стронция. Эти данные качественно согласуются с результатами экспериментов по удерживанию аргона этими двумя минералами.

Имеющиеся на настоящий момент данные, по-видимому, в целом свидетельствуют о кинетической модели закрытия

* Возрастной градиент отражает то обстоятельство, что глубинные образцы охладились до своей пороговой температуры относительно позднее, чем малоглубинные, т. е. линейные градиенты в данном случае отражают устойчивую скорость эрозии и охлаждения в течение весьма длительного отрезка времени.

Rb=Sr и K=Ar систем в медленно остывающих слюдах, но из нее следует, что либо диффузионная длина для новообразованных биотитов не зависит от физического размера зерна, либо потеря происходит по реакции первого порядка.

6. ЗАКРЫТИЕ СИСТЕМ ТРЕКОВ ДЕЛЕНИЯ

В отличие от ситуации с радиогенным стронцием в биотитах, не может быть сомнения, что процесс закрытия системы треков деления непосредственно связан с кинетикой отжига треков. Если взять в качестве примера только апатиты, то для них Вагнером, Реймером [18] и Хааком [8] рассчитаны температуры закрытия соответственно 125 и 95 °С при предполагаемой скорости охлаждения 10 °С/млн. лет. Эти значения находятся в разумном согласии с данными экстраполяции температуры закрытия 105 °С, полученными Несером и Форбсом [16] по керну скважины Эйелсон (скорость охлаждения 3 °С/млн. лет). Было бы полезно получить аналитическое решение проблемы треков деления, если бы только удалось исключить трудоемкие вычисления, присущие вышеуказанным работам.

Прямое применение уравнения (6), к сожалению, не позволяет дать строгое решение этой задачи, во-первых, потому что оно описывает процессы первого порядка, к каковым не относится отжиг треков деления, а во-вторых, потому что энергия активации изменяется в зависимости от степени отжига. Однако в отсутствии более четко разработанной теории представляется разумным использовать обычную физическую аргументацию, обрисованную в разделе «Основная модель» настоящей статьи, приравняв время, требуемое для потери 50 % треков в изотермических условиях t_{50} к константе времени охлаждения, полученной из соответствующей энергии активации E_{50} . Значит, если

$$t_{50} = B \exp(E_{50}/RT), \quad (10)$$

то по уравнению (5) температура закрытия будет определяться:

$$B \exp(E_{50}/RT_c = -RT_c^2/E_{50}T). \quad (11)$$

Используя данные Несера и Фауля [15], мы можем найти для апатита $B = 10^{22.3}$ год и $E_{50}/R = 24\,000$ К и затем, решив уравнение (11), получим следующие значения:

T , °С/млн. лет	30	10	3
T_c , °С	105	98	92

Эти результаты не базируются на строгом теоретическом анализе и потому им не следует придавать большего значения, чем опубликованным численным оценкам. Вместе с тем согласованность в общих чертах как рассчитанных, так и наблюдаемых данных в целом свидетельствует об интерпретации закрытия системы треков деления с позиций кинетической модели.

7. ЗАКРЫТИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Закрытие геохимической системы, в которой распределение какого-то компонента между разными фазами зависит от температуры, аналогично закрытию геохронологических систем. При высоких температурах концентрация мобильного компонента близка к ее равновесным значениям, но при остывании подвижность компонента уменьшается до тех пор, пока в конце концов его распределение не приблизится к статическому состоянию («псевдоравновесие»), по которому можно определить температуру закрытия. Додсон [3] показал, что для малого компонента температура закрытия связана со скоростью охлаждения уравнениями (6, а) или (6, б), при условии что истинная равновесная концентрация изменяется во времени линейно. Оценки температуры закрытия, полученные по таким данным, могли бы быть использованы для вычисления скоростей охлаждения и соответствующих кинетических параметров, но при этом нельзя ожидать очень высокой точности из-за логарифмического характера зависимости. Расчетные и теоретические работы такого рода опубликованы для распределения ^{18}O в изверженных и метаморфических породах [2, 12], обмена Mg/Fe у поверхности зерен граната [13] и концентрации никеля в пластинках тэнита из железных метеоритов [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong R. L.* K-Ar dating of plutonic and volcanic rocks in orogenic belts. In: Potassium-Argon Dating, Schaeffer, O. A., Zähringer J. (eds.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer, pp. 117—133 (1966).
2. *Bottinga Y., Javoy M.* Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. *Rev. Geophys. Space Phys.* 13, 410—418 (1975).
3. *Dodson M. H.* Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 40, 259—274 (1973).
4. *Dodson M. H.* Kinetic Processes and Thermal History of Rocks. *Carnegie Inst. Yearb.* 74, 210—217 (1975).
5. *Dodson M. H.* Kinetic processes and thermal history of slowly cooling solids. *Nature (London)* 259, 551—553 (1976).
6. *Giletti B. J.* Studies in diffusion I: Argon in phlogopite mica. In: *Geochemical Transport and Kinetics*, Hofman et al. (eds.). Carnegie Institution of Washington, 1974, pp. 107—115.
7. *Goldstein J. I., Short J. U.* Cooling rates of 27 iron and stony-iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1001—1023 (1967).
8. *Haack U.* The closing temperature for fission track retention in minerals. *Am. J. Sci.* 277, 459—464 (1977).
9. *Harper C. T.* The geological interpretation of potassium-argon ages of metamorphic rocks from the Scottish Caledonides. *Scott. J. Geol.* 3, 46—66 (1967).
10. *Hofmann A. W., Giletti B. J.* Diffusion of geochronologically important nuclides under hydrothermal conditions. *Eclogae Geol. Helv.* 63, 141—150 (1970).
11. *Hofmann A. W., Giletti B. J., Hinthorne J. R., Anderson C. A., Comaford D.* Ion microprobe analysis of a potassium self-diffusion experiment in biotite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 24, 48—52 (1974).
12. *Javoy M.* Stable isotopes and geothermometry. *J. Geol. Soc. Lond.* 133, 609—636 (1977).

13. *Lasaga A. C., Richardson S. U., Holland H. D.* The mathematics of cation diffusion and exchange between silicate minerals during retrograde metamorphism. In: *Energetics of Geological Processes*. Saxena and Bhattacharji (eds.). Berlin — Heidelberg — New York: Springer, pp. 353—388 (1977).
14. *Misra N. K., Venkatasubramanian V. S.* Strontium diffusion in feldspars — a laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 837—838 (1977).
15. *Naeser C. W., Faul H.* Fission track annealing in apatite and sphene. *J. Geophys. Res.* 74, 705—710 (1969).
16. *Naeser C. W., Forbes R. B.* Variation of fission-track ages with depth in two deep drill holes (Abstract) *EOS, Trans. Am. Geophys. Union* 57, 353 (1976).
17. *Turner D. L., Forbes R. B.* K-Ar studies in two deep basement drill holes: a new geological estimate of argon blocking temperature for biotite. (Abstract) *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 57, 353 (1976).
18. *Wagner G. A., Reimer G. M.* Fission track tectonics: the tectonic interpretation of fission track ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* 14, 263—268 (1972).

А. ХОФМАНН

Геохимия изотопов и рассеянных элементов мантии Земли

Информацию относительно химического и изотопного состава мантии Земли можно получить из нескольких источников, но использование каждого из них требует определенных допущений.

1. *Хондритовые метеориты.* Предполагается, что они представляют собой первичное вещество Солнечной системы. В химических моделях для мантии обычно принимается вынос летучих элементов (в том числе, возможно, и щелочных металлов), имеющий место во время или после аккреции, выделение Fe и Ni вместе с некоторыми более легкими элементами, такими, как O, Si или S в ядро, а литофильных элементов в земную кору.

2. *Базальты* рассматриваются как породы мантийного происхождения. Данные экспериментальной петрологии позволяют в общих чертах воссоздать состав вероятных исходных пород. Здесь есть неясные моменты, возникающие из-за расхождений результатов экспериментов, проводимых в различных лабораториях, из-за допущения разных масштабов проявления процессов плавления исходной породы, фракционной кристаллизации и контаминации вмещающих пород. Главная трудность заключается в том, что состав расплава в большой степени независим от относительного содержания компонентов в данной системе, если она содержит инвариантные точки.

3. *Включения ультраосновных пород* представляют собой мантийное вещество в твердом состоянии, которое выведено на

поверхность при быстром подъеме щелочнобазальтовых магм. Не ясно, однако, в какой мере эти нодулы представительны для «нормальной» мантии и в какой мере они обеднены низкотемпературной фракцией. Помимо того, некоторые нодулы могут отвечать ранним кумулятивным фазам, сформировавшимся из самого расплава.

4. *Альпийнотипные перидотиты*, по-видимому, являются обломками мантийного вещества, тектонически внедренными в пределах орогенических поясов. Здесь тоже не ясно, представительны ли эти перидотиты для нормальной мантии. Вероятнее всего, это обломки самых верхних частей мантии, из которой экстрагировалась низкотемпературная фракция.

5. *Содержание K, U и Th* в мантии можно оценить исходя из данных о тепловом балансе Земли [7]. Дело обстояло просто, когда полагали, что перенос тепла осуществляется только за счет проводимости. Однако сейчас практически общепризнано, что тепло может переноситься путем конвекции, которую нельзя рассчитать просто по замерам теплового потока, поскольку значительная часть тепла, достигающего поверхности, сосредоточивается в областях срединно-океанических хребтов, где оно, по-видимому, большей частью рассеивается при гидротермальной циркуляции [23].

6. *Отношения некоторых элементов*, например, U/Pb, Rb/Sr и Sm/Nd, в мантии можно оценить посредством измерения относительной распространенности дочерних изотопов. Так, Гаст [5], сопоставляя отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в земных породах и в хондритах, показал, что мантия Земли характеризуется гораздо более низкими отношениями Rb/Sr, чем хондриты, а потому, вероятно, она обеднена щелочами по сравнению с хондритами. Эти данные обобщили О'Найонс и др. [16]. Несмотря на неопределенности, имеющиеся во всех этих оценках, в настоящее время наблюдается удивительная согласованность представлений о примерном составе мантии. Так, лерцолитовый состав, используемый многими петрологами в качестве модели мантийного состава, только в деталях отличается от так называемой «пиролитовой» модели других исследователей. Подобный состав, по всей вероятности, согласуется и с геофизическими данными, чего нельзя сказать о поддерживаемом иногда эколгитовом составе мантии.

В современных геохимических исследованиях делается упор на углубленное изучение особенностей содержания изотопов и рассеянных элементов в породах мантийного происхождения. В океанических областях устанавливается следующая картина.

1. Базальты срединно-океанических хребтов (MOR), преимущественно толентовые, почти уникальны в относительной однородности состава. Они характеризуются особенно низкими содержаниями LIL-элементов (крупноионных литофильных, например, K, Rb, Cs, Sr, Ba, легких редкоземельных) и низкими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($\sim 0,7020-0,7035$) и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, высо-

кими отношениями $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и низкими — La/Sm [8, 22, 11, 20, 4]. Все эти данные указывают на то, что мантийный источник MOR-базальтов был обеднен LIL-элементами, вероятно, в результате предшествующего удаления расплава.

2. Обособленные океанические острова и островные цепи (например, цепь Императорская подводная гора, Гавайские острова) сложены толентами и щелочными базальтами, а содержание в них LIL-элементов и состав изотопов варьируют значительно более широко. В целом они проявляют значительно меньшее обеднение: характеризуются более высокими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,703—0,706) и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, более низкими отношениями $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и более высокими La/Sm . 3. Лавы островных дуг по составу еще более разнообразны, они могут быть толентовыми, щелочными или известково-щелочными. По содержанию рассеянных элементов и изотопному составу они близки к вулканитам океанических островов, но по уровню содержания редких земель многие толенты близки к базальтам MOR [12, 14]. Континентальные базальты тоже крайне разнообразны по составу, но не обнаруживают при этом признаков обеднения, свойственных базальтам MOR. Некоторые платобазальты настолько радиогенны, что изотопный состав стронция в них выходит за пределы значений, традиционно рассматриваемых, как «мантийные». В настоящее время остается неясным, содержат ли эти породы значительное количество коровых компонентов или же субконтинентальная мантия местами более радиогенна, чем это считалось ранее [2].

1. КАЖУЩИЕСЯ ИЗОХРОНЫ

Примечательной особенностью изотопных данных по породам мантийного происхождения является то, что они, по-видимому, могут образовывать изохроны, иначе говоря, экспериментальные точки в первом приближении укладываются в системы прямых линий на диаграммах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ или $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ [22, 3, 1]. Модельные возрасты, рассчитанные по наиболее четким линейным совокупностям экспериментальных точек по свинцу для молодых океанических базальтов, составляют 1,5—2,0 млрд. лет. Кажущаяся $\text{Rb}=\text{Sr}$ изохрона для океанических толентов дает модельный возраст около 1,6 млрд. лет. В настоящее время не ясно, отвечает такой возраст какому-то «событию», широко проявившемуся в мантии, или же это результат ее непрерывной эволюции. Первый вариант находит более простое объяснение [1, 9], но данных, подтверждающих такое предположение независимыми методами, пока нет.

2. МАСШТАБЫ НЕОДНОРОДНОСТИ МАНТИИ

Некоторые геохимики в последнее время отстаивают точку зрения, по которой изотопные различия между базальтами разных типов можно объяснить неравновесным плавлением некоего источника, в котором отдельные зерна минералов не находятся в изотопном равновесии между собой, а также с расплавом. Среди тех, кто предлагал такую гипотезу, были О'Найнс и Панкхерст [17], которые, однако, в своей более поздней работе [18] от нее отказались. Рассматривая проблему в целом, Хофманн и Харт [11] на основе данных по неполной диффузии показали, что в полностью твердой мантии неравновесное состояние может удерживаться в течение геологически длительного времени в масштабе нескольких сантиметров. Однако при частичном расплавлении локальное равновесие в пределах первых метров наступит быстро. Эти выводы находятся в согласии, с одной стороны, с тем фактом, что внутри ксенолитов мантии (происходящих предположительно из полностью твердой литосферы) часто проявляется неравновесное состояние. С другой стороны, расплавы обнаруживают тенденцию к вполне однородному составу и, вероятно, они формировались в условиях химического равновесия.

Если указанные выводы верны, то судя по изотопным данным, мантия химически и изотопно расслоена и характеризуется ограниченным обменом между верхним и нижним резервуарами. Далее, если предположить, что базальты срединно-океанических хребтов происходят из верхней мантии (астеносферы), то океанические острова должны происходить из более глубинного источника, с транспортировкой, возможно, в виде химических струй [15, 19].

К сожалению, изотопные данные по Sr и Pb для островодужных вулканитов, по-видимому, противоречат такой интерпретации, поскольку эти породы несомненно происходят из верхней мантии, но тем не менее характеризуются распределением изотопов, типичным для океанических островов, сформировавшихся предположительно с помощью механизма струй. Возможно, решение этой дилеммы надо искать в изменении и метаморфизме океанической коры. Этот измененный материал должен содержать больше радиогенных изотопов, чем свежая океаническая кора, и при последующем переплавлении будет давать породы состава, типичного для островодужных вулканитов. Этот вопрос может быть решен в ближайшем будущем с помощью данных по изотопам Nd, которые, по-видимому, меньше подвержены изменениям, чем изотопы Sr и Pb. Хоксуорт и др. [10] представили изотопные данные по Nd для Южных Сандвичевых островов, идентичные изотопным отношениям в породах соседней дуги Скоша.

В текущей литературе нет единого мнения по поводу приведенной выше модели расслоенности мантии. Другие предполо-

жения заключаются в том, что участки неоднородности в мантии сравнительно невелики и распределены неравномерно или что мантия химически расслоена, но в другом смысле: на обогащенную астеносферу и деплетированную более глубинную мантию [6]. Решение проблемы, вероятно, можно будет найти лишь тогда, когда геохимические данные будут рассматриваться в комплексе с другой информацией, например, с сейсмическими данными по глубинным или приповерхностным «корням» океанических островов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brooks C., Hart S. R., Hofmann A. W., James D. E. Rb-Sr mantle isochrons from oceanic regions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 51—61 (1976a).
2. Brooks C., James D. E., Hart S. R. Ancient lithosphere: its role in young continental volcanism. *Science* 193, 1086—1094 (1976b).
3. Church S. E., Tatsumoto M. Lead isotope relations, in oceanic ridge basalts from the Juan de Fuca-Gorda ridge area, N. E. Pacific ocean. *Contrib. Mineral. Petrol.* 53, 253—279 (1975).
4. DePaolo D. J., Wasserburg G. J. Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. *Geophys. Res. Lett.* 3, 743—746 (1976).
5. Gast P. W. Limitations on the composition of the Upper mantle. *J. Geophys. Res.* 65, 1287—1297 (1960).
6. Green D. H., Liebermann R. C. Phase equilibria and elastic properties of a pyrolite model for the oceanic upper mantle. *Tectonophysics* 32, 61—92 (1976).
7. Hanks T. C., Anderson D. L. The early thermal history of the earth. *Phys. Earth Planet. Interiors* 2, 19—29 (1969).
8. Hart S. R. K, Rb, Cs, Sr and Ba contents and Sr isotope ratios of ocean floor basalts. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 268, 573—587 (1971).
9. Hart S. R., Brooks C. The geochemistry and evolution of Early Precambrian mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 61, 109—128 (1977).
10. Hawkesworth C. J., O'Nions R. K., Pankhurst R. J., Hamilton P. J., Evensen N. M. A geochemical study of island-arc and back-arc tholeiites from the Scotia Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 36, 253—262 (1977).
11. Hofmann A. W., Hart S. R. An assessment of local and regional isotopic equilibrium in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 38, in press (1978).
12. Jakes P., White A. J. R. Major and trace element abundances in volcanic rocks of orogenic areas. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83, 29—40 (1972).
13. Kay R., Hubbard N. J., Gast P. W. Chemical characteristics and origin of oceanic ridge volcanic rocks. *J. Geophys. Res.* 75, 1585 (1970).
14. Meijer A. Pb and Sr isotopic data bearing on the origin of volcanic rocks from the Mariana island-arc system. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87, 1358—1369 (1976).
15. Morgan W. J. Deep mantle convection plumes and plate motions. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 56, 203—213 (1972).
16. O'Nions R. K., Evensen N. M., Hamilton P. J., Carter S. R. Melting of the mantle past and present: isotope and trace element evidence. Paper presented at Royal Society Meeting on "Terrestrial Heat and the Generation of Magmas". Jan. 1977 (1977).
17. O'Nions R. K., Pankhurst R. J. Petrogenetic significance of isotope and trace element variations in volcanic rocks from the Mid-Atlantic. *J. Petrol.* 15, 603—634 (1974).
18. O'Nions R. K., Pankhurst R. J., Grönvold K. Nature and development of basalt magma sources beneath Iceland and the Reykjanes Ridge. *J. Petrol.* 17, 315—338 (1976).

19. *Schilling J.-G.* Iceland Mantle Plume: geochemical evidence along Reykjanes Ridge. *Nature* (London) 242, 565—571 (1973).

20. *Schilling J.-G.* Rare-earth variations across "normal segments" of the Reykjanes Ridge, 60°—53°N, Mid-Atlantic Ridge, 29°S and East Pacific Rise, 2°—19°S, and evidence on the composition of the underlying low-velocity layer. *J. Geophys. Res.* 80, 1459—1473 (1975).

21. *Sleep N. H.* Segregation of magma from a mostly crystalline mush. *Geol. Soc. Am. Bull.* 85, 1225—1232 (1974).

22. *Sun S. S., Hanson G. N.* Evolution of the mantle: Geochemical evidence from alkali basalt. *Geology* 3, 297—302 (1975).

23. *Williams D. J., Von Herzen R. P.* Heat loss from the Earth: new estimate. *Geology* 2, 237—328 (1974).

М. ДОДСОН

Геохронология архея

1. ГЕОХРОНОЛОГИЯ АРХЕЯ

Архейская, или археозойская, эра является наиболее ранним подразделением геологической истории. Она охватывает временной диапазон от ~2500 до 3700 млн. лет назад. Окончание ее отмечается перестройкой тектонического режима: характерные для архея зеленокаменные пояса, описание которых приводится ниже, сменяются бассейнами седиментации и линейными орогеническими поясами более поздней геологической истории. Начало архейской эры предшествует времени проявления древнейших изотопных событий, установленных в земной коре. Эти события, происходившие 3800—3700 млн. лет назад, отражают интенсивный метаморфизм гнейсов, которые несут следы еще более древней истории плутонических и супракрустальных пород. Однако сколько-нибудь связная летопись геологических событий пока обрывается около 4000 млн. лет назад. Примерно в это время на Луне под влиянием катаклизмов, вызванных импактным воздействием астероидных тел, оформились основные черты ее поверхности, и, по всей вероятности, поверхность Земли в этот же период испытала даже более мощную бомбардировку.

Архейские образования в последние годы были объектом интенсивных исследований, в том числе геохронологических, и хотя больше внимания было уделено архейским кратонам Западной Гренландии, Северной Америки, Южной Африки и Западной Австралии, ценные данные получены и по архейским породам Индии, Экваториальной Африки, Южной Америки, Сибири, Северо-Западной Шотландии и Северной Норвегии. Новейшие результаты исследований обобщены в работе Уиндли [43]. Кроме того, вышли в свет сборники статей, частично или

полностью посвященные проблемам геологии архея, под редакцией Уиндли [42], Саттона и Уиндли [38], Гловера [14] и Специальный выпуск Геологического общества ЮАР [12].

Различают два типа ассоциаций архейских пород: высоко-метаморфизованные и гранит-зеленокаменные. До недавнего времени объектом более углубленных исследований являлись гранит-зеленокаменные образования в силу специфических геологических особенностей, отличающих их от постархейских пород. Перед тем как приступить к очень краткому обсуждению некоторых методических проблем и ряда важных результатов геохронологических исследований, рассмотрим эти два типа образований.

1.1. Гранит-зеленокаменные области

Крупные поля гранитоидов, преимущественно тоналитового, монцититового или гранодиоритового состава, тесно ассоциированы с характерными архейскими супракристалльными породами так называемых зеленокаменных поясов. Эти пояса отличаются от постархейских орогенических поясов небольшими размерами (обычно порядка 100 км), дугообразной или неправильной конфигурацией, низкой степенью метаморфизма (преимущественно зеленосланцевой до низов амфиболитовой фации) в сочетании с интенсивной полифазной деформацией, а также широким развитием золоторудных проявлений. К одной из наиболее важных особенностей этих поясов относится их стратиграфический разрез, в котором преобладают вулканогенные породы и который в обобщенном виде можно представить в таблице.

Экструзивная природа ультраосновных лав подтверждается присутствием во многих местах подушечных текстур и широким развитием структур закалки (скелетные и спирифексные оливины). Лавы содержат до 30 % MgO с температурой ликвидуса 1600—1700°C и, вероятно, отвечают очень высокой степени ча-

Породы зеленокаменных поясов

Группа пород	Главные	Подчиненные
Осадочная	Аргиллиты, алевролиты	Вулканогенные породы редки или отсутствуют
Мафических фельзитовых вулканитов	Крупногалечные конгломераты и гравелиты Основные, средние, местами кислые лавы	Полосчатые железорудные породы, кремни Кремни, полосчатые железорудные породы, редкие известняки, местами обломочные породы
Ультрамафических — мафических вулканитов Фундамент (?)	Базальтовые лавы Ультраосновные лавы Гнейсы	— —

стичного плавления мантии. Базальтовые лавы тоже характеризуются аномально высоким содержанием MgO. Эти базальтовые и ультраосновные лавы известны соответственно под названием базальтовых и перidotитовых коматитов [40].

1.2. Области высокометаморфизованных архейских пород

Высокометаморфизованные архейские породы, по-видимому, занимают меньшие площади по сравнению с гранит-зеленокаменными областями. Метаморфизм здесь достигает, как правило, верхов амфиболитовой — до гранулитовой фации с широким проявлением полосчатости в гнейсах. Гнейсовые породы обычно пересечены линейными поясами сколовых деформаций. В ряде районов (например, в Гренландии) большинство пород до метаморфизма, вероятно, представляли собой граниты и зеленокаменные образования, в других же, в частности в поясе Лимпопо в Южной Африке [27] и Южной Индии [34], важная роль принадлежала породам шельфовой фации, таким, как известняки и хорошо отсортированные обломочные осадки.

Взаимоотношения между высокометаморфизованными и гранит-зеленокаменными архейскими образованиями трактуются неоднозначно. Так, Уиндли и Бриджуотер [44] считают, что высокометаморфизованные породы в общем случае представляют собой фундамент для соседних зеленокаменных поясов. Гликсон и Ламберт [13], однако, рассматривают высокометаморфизованные образования в качестве глубоко эродированных корней гранит-зеленокаменных областей. Сходное мнение высказано Шеклтоном [36], который приводит доводы в пользу метаморфической и структурной непрерывности смежных областей высокометаморфизованных и слабометаморфизованных пород в Индии и Южной Африке, рассматривая, однако, шельфовые осадки в пределах первых как предположительно более древние по отношению к близлежащим зеленокаменным поясам. В других регионах, например в Западной Гренландии, главные этапы метаморфизма высокой степени проявлялись позднее времени образования, по меньшей мере, двух зеленокаменных комплексов. Вполне вероятно, что в разных регионах имеют место все эти три типа соотношений, но особый интерес вызывают такие области, как пояс Лимпопо, где между указанными образованиями обнаруживается структурная и метаморфическая непрерывность.

2. ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДАТИРОВАНИЯ АРХЕЙСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ

В датировании гранитоидных пород архейского возраста важная роль принадлежит Rb-Sr изохронному методу по образцам породы в целом. Вместе с тем в процессе применения

Rb=Sr метода как к высоко-, так и слабометаморфизованным породам возникает много неясных моментов, которые связаны со сложной историей архейских образований. Например, по кислым вулканитам часто получают хорошие Rb-Sr изохроны, которые можно считать отражением какого-то события, имевшего место значительно позднее их излияния; в ряде случаев это событие носит явно метаморфический характер, в других же оно может не соответствовать выявляемым метаморфическим процессам. Аналогичным образом пелитовые метаосадочные породы обычно дают хорошие Rb-Sr изохроны, которые иногда рассматриваются как определяющие возраст осадконакопления. Однако было установлено, что даже самые низкие ступени метаморфизма в образованиях такого типа могут привести к метаморфической изохроне [11].

Долгое время Rb-Sr метод не применялся для датирования базальтовых пород из-за их низких Rb/Sr отношений. Однако достигнутое в последнее время повышение точности масс-спектрометрических измерений позволило Хоксуорту и др. [20] и Джану и Конди [24] провести систематическое исследование зеленокаменных поясов Зимбабве. Интерпретация этих данных далеко не однозначна, и, учитывая упомянутую легкость омоложения тонкозернистых кислых пород в процессе метаморфизма, по-видимому, и к истолкованию изохрон по базальтам следует относиться с осторожностью.

Очевидно, необходимо оценить пригодность и других методов для определения возраста зеленокаменных поясов. U-Pb датирование цирконов из кислых вулканических пород или ассоциированных с ними гипабиссальных интрузий в принципе может быть очень точным [26, 35]. Обычно кварцевые порфиры содержат достаточные для анализа количества циркона с довольно низким содержанием U, так что соответствующие точки лежат недалеко от конкордии. Редкая встречаемость подходящих для датирования объектов ограничивает возможности этого подхода, и в качестве альтернативного, с возможным охватом более широкого спектра образцов выступает Sm-Nd метод. Изотоп ^{147}Sm подвергается α -распаду с образованием ^{147}Nd (период полураспада около 10^{11} лет), и, по-видимому, достаточно широкие вариации отношений Sm/Nd в сериях вулканических пород основного состава позволяют построить Sm-Nd изохроны. Поскольку редкоземельные элементы связаны преимущественно с пироксенами, Sm и Nd, вероятно, менее подвижны в таких пироксенсодержащих породах, чем Rb и Sr. Первая датировка — 2640 ± 140 млн. лет была получена этим методом по архейским породам для серии образцов разной степени метаморфизма из зеленокаменных поясов Родезийского кратона [18].

Наряду с прямым датированием зеленокаменных поясов существует и другой способ определения их возраста, который заключается в том, что время их становления оценивается путем

«захвата в вилку» между более легко датруемыми событиями. Как правило, определение минимального возрастного предела не составляет проблемы: его находят датированием прорывающих гранитов либо посредством построения метаморфической изохроны, определение же максимального возраста сопряжено с интерпретацией геологических соотношений, которые часто замаскированы или даже полностью уничтожены последующими тектоническими процессами. Иными словами, здесь существует строгая зависимость от качества геологического картирования. Такой метод «захвата в вилку» был, в частности, продемонстрирован на примерах зеленокаменных поясов Восточной Африки [10] и Зимбабве [41].

Сходные проблемы возникают и в связи с интерпретацией возраста высокометаморфизованных архейских гнейсов. В обычном случае Rb-Sr изохрона по таким породам отражает какой-то метаморфический процесс, а не кристаллизацию исходной магматической породы, и поэтому при установлении временных границ дометаморфической истории необходимо учитывать первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [33]. Время проявления метаморфизма высокой ступени, кроме того, успешно определялось свинцово-изохронным методом по наклону линий в координатах: $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; предполагают, что такой метаморфизм обычно приводит к значительным потерям урана относительно свинца [32].

3. ДРЕВНЕЙШИЕ ОБРАЗОВАНИЯ *

В районе Готхоба в Западной Гренландии высокометаморфизованные гнейсы Амитсок и слабометаморфизованные супракристалльные породы серии Исуа показывают хорошо установленные возрасты в диапазоне 3600—3700 млн. лет. Юго-западнее этого района, на полуострове Лабрадор, близкие значения возраста получены для гнейсов Уйвак и Хиброн [23, 4].

Гнейсы Амитсок дают Rb-Sr изохронный возраст 3670 ± 100 млн. лет [31] и свинцово-изотопный возраст 3740 ± 100 млн. лет [30]. Эти гнейсы представлены высокометаморфизованными ортогнейсами и амфиболитами, и измеренный возраст почти несомненно отражает крупное метаморфическое событие. Судя по первичным отношениям $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, они, вероятно, не могли выплавиться из мантии значительно раньше времени, определяемого указанными возрастными [28]. Однако ограничения такого рода нельзя распространить на возраст многочисленных крупных ксенолитов супракристалльных пород, которые содержатся в этих гнейсах и, очевидно, представляют собой реликты более древнего зеленокаменного пояса.

* Все приводимые цифры возраста рассчитаны (или пересчитаны) по константам, рекомендованным Международной подкомиссией по геохронологии [37].— *Прим. авт.*

В районе Исуа, к северо-востоку от Готхоба, отмечаются полосчатые железорудные породы и другие супракристалльные образования, по всей видимости, относящиеся к зеленокаменному комплексу, который частично скрыт под покровом льда, а частично разрушен плутоническими процессами.

Железорудные породы дают свинцово-изохронный возраст 3700 ± 70 млн. лет, который почти несомненно отражает время метаморфизма [29]. По серии валунов, вероятно, кислых туфов серии Исуа, получен примерно такой же Rb-Sr возраст, что и для гнейсов Амйтсок [30].

Высокометаморфизованные породы почти такого же возраста найдены вблизи Мессины, в центральной части пояса Лимпопо в Южной Африке. По дайкам основных пород получены две изохроны возрастом 3570 ± 100 и 3060 ± 80 млн. лет, а Rb-Sr изохрона по вмещающим гнейсам дает 3780 ± 110 млн. лет [5].

Известна еще только одна такая древняя датировка, геологический смысл которой не ясен. Этот изохронный возраст 3700 млн. лет получен Голдичем и Хеджем [15] для гнейсов Монтевидео юго-западной Миннесоты.

Несколько более молодые значения возраста (~ 3400 млн. лет) опубликованы для высокометаморфизованных образований этих и других регионов. Так, в Зимбабве Rb-Sr изохронный возраст гранитов Мушандайк составляет 3430 ± 250 млн. лет и примерно такое же значение получено по гнейсам, которые прорываются этими гранитами [21, 20]. Гнейсы Вик северной Норвегии характеризуются Pb-Pb изохронным возрастом 3400 ± 70 млн. лет [39], резко отличающимся от их Rb-Sr возраста, равного 2250 млн. лет. Дискордантные цирконы из гнейсов Монтевидео и Мортон в Миннесоте указывают на существование какого-то события около 3500 млн. лет назад [16].

4. ДРЕВНЕЙШИЕ ЗЕЛЕНОКАМЕННЫЕ ПОЯСА

Зеленокаменный пояс, приуроченный к нагорью Барбертон на границе между Свазилендом и Трансваальской провинцией ЮАР, несколько моложе супракристалльных образований Исуа, но более доступен для изучения и исследован гораздо детальнее. Породы, слагающие этот пояс, известны под названием супергруппы Свазиленд и детально описаны М. и Р. Вильюнами [40]. Супергруппа подразделяется следующим образом.

Группа Модис

Группа Фиг-Три

Группа Онвервахт

Верхняя часть

Средний маркирующий горизонт

Нижняя часть

Полосчатые железорудные породы, песчаники, кварциты, конгломераты
Граувакки, туфы, железистые кремни
Толенты, кислые лавы и туфы. Кремни, подчиненные глинистые сланцы
Кремни, известняки и глинистые сланцы
Ультраосновные и базальтовые коматиты

Древний возраст и прекрасная сохранность этого пояса позволяют принять его в качестве эталона, с которым сопоставляются другие зеленокаменные пояса. Анхауссер [1] положил его в основу своей концепции о роли зеленокаменных поясов в эволюции земной коры. Среди многочисленных геохронологических исследований, обзор которых проведен Дэвисом и Олсопом [9], Джаном и Шин [25] особо выделяются следующие данные.

1. Возраст Среднего маркирующего горизонта, разделяющего нижнюю и верхнюю части разреза группы Онвервахт, не менее 3305 ± 20 млн. лет на основании Rb-Sr изохроны по образцам породы в целом.

2. Граниты Каап-Вэлли, прорывающие группу Модис, по данным U-Pb метода имеют возраст 3310 ± 40 млн. лет и определяют верхний возрастной рубеж всей супергруппы Свазиленд.

3. Изохрона по минералам из базальтовых коматинитов нижней части группы Онвервахт дает значение 3430 ± 200 млн. лет, которое может отражать примерное время их излияния.

4. Для Древнего гнейсового комплекса, который, возможно, является фундаментом барбертонских образований, получена изохрона возрастом 3300 ± 300 млн. лет.

Эти данные показывают, что установление возраста зеленокаменных поясов сопряжено с рядом трудностей. Так, изохронный возраст Среднего маркирующего горизонта почти наверняка отвечает времени метаморфизма. Изохрона по минералам из коматинитов могла бы давать возраст, приближающийся к первичному, как и изохрона по Древнему гнейсовому комплексу, но оба эти значения неточны из-за малого разброса отношений Rb/Sr в образцах, что характерно и для других архейских тоналитов и монцонитов. Таким образом, если минимальный возраст супергруппы Свазиленд определен надежно, то ее точный первичный возраст, равно как и достоверный максимальный предел, неизвестны. Представляется, что наиболее вероятный возраст этой супергруппы составляет около 3400 млн. лет, и есть надежда, что Sm-Nd метод позволит определить его более точно.

Наряду с супракрустальными образованиями Исуа (Гренландия) и Барбертона существование древнейших зеленокаменных комплексов установлено в Зимбабве и в Западной Австралии. В Зимбабве зеленокаменный пояс Селукве прорывается гранитами Монт-д'Ор с Rb-Sr возрастом 3350 ± 60 млн. лет [33], а дациты в блоке Пилбара в Западной Австралии показали U-Pb значение по циркону 3450 ± 15 млн. лет [35]. Несомненно, в конце концов будет установлено, что и другие зеленокаменные пояса по возрасту приближаются к 3500 млн. лет, и при этом не следует упускать из виду тот

факт, что очень древние высокометаморфизованные породы обычно содержат реликты более ранних зеленокаменных поясов. Однако хорошо сохранившиеся супракристалльные породы этого возраста встречаются редко, и подавляющее большинство зеленокаменных поясов, вероятно, моложе 3000 млн. лет.

5. АРХЕЙСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛОЖЕ 3000 МЛН. ЛЕТ

Архейские образования Зимбабве (Родезийский кратон) привлекают к себе особый интерес в связи с присутствием двух или трех возрастных генераций зеленокаменных поясов в пределах одного кратона. Упомянутые выше очень древние супракристалльные породы пояса Селукве и, возможно, одновозрастные с ними породы в районе Форт-Виктория ясно отличаются от Верхнего зеленокаменного комплекса пояса Белингве, возраст которого определяется по взаимоотношениям его с гранитоидами в интервале 2900—2700 млн. лет [41]. Верхний зеленокаменный комплекс в районе Белингве несогласно перекрывает Нижний зеленокаменный комплекс, но неизвестно, имеет ли последний тот же максимальный возраст 2900 млн. лет. Если это так, то получается, что для формирования двух комплексов, разделенных эрозионным несогласием, остается довольно короткой временной промежуток.

Rb-Sr данные по зеленокаменным поясам Зимбабве не позволяют в настоящее время решить этот вопрос из-за недостаточной точности метода и неоднозначной интерпретации данных [24, 41], но представляется вероятным, что многие пояса Зимбабве моложе 3000 млн. лет.

В Северной Америке интенсивные исследования архейских образований показали, что если не считать побережья Лабрадора и, возможно, района долины р. Миннесоты, сколько-нибудь значительных событий изотопной истории ранее 3000 млн. лет установить не удается, и большинство событий относится к позднему архею [17, 19]. Аналогичным образом в Индии [8], Экваториальной Африке [7] и юго-западной Австралии изотопные данные в подавляющем большинстве отражают события позднеархейской истории. К тому же многие даже очень древние архейские образования во временном диапазоне 3000—2500 млн. лет назад испытали воздействие крупных событий: например, широко проявленный гранулитовый метаморфизм в поясе Лимпопо и в Западной Гренландии, гранитный магматизм в нагорье Барбертон и интрузии более поздних молодых гранитов и образование зеленокаменных поясов на Родезийском кратоне. По понятным причинам в обстановке некоторого ажиотажа вокруг древнейших пород детальное изучение позднеархейской истории оказалось оттесненным на второй план. В связи с глобальным проявлением событий в этом временном интервале представляется, что они заслуживают большего вни-

мания — необходимо попытаться более детально проследить последовательность событий в пределах отдельных кратонов с тем, чтобы разработать корреляцию в глобальном масштабе и использовать точные геохронологические данные, которые могут пролить свет на соотношения между сопредельными областями высоко- и слабометаморфизованных пород. Однако успешное выполнение такой задачи потребует теснейшей координации полевых геологических и геохронологических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anhaeusser C. R.* The Evolution of the Early Precambrian Crust of Southern Africa. Sutton and Windley, pp. 359—388 (1973).
2. *Anhaeusser C. R., Mason R., Viljoen M. J., Viljoen R. P.* A reappraisal of some aspects of Precambrian Shield Geology. Bull. Geol. Soc. Am. 80, 2175—2200 (1968).
3. *Arriens P. A.* The Archaean Geochronology of Australia. Glover, pp. 11—23 (1971).
4. *Barton J. M.* Rb-Sr isotopic systematics and chemistry of the 3.6 b. y. Hebron Gneiss, Labrador. Earth Planet. Sci. Lett. 27, 427—435 (1975).
5. *Barton J. M., Fripp R. E. P., Ryan B.* Rb/Sr ages and geological setting of ancient dykes in the Sand River area, Limpopo Mobile Belt, South Africa. Nature (London) 267, 487—490 (1977).
6. *Bickle M. J., Martin A., Nisbet E. G.* Basaltic and peridotitic komatiites and stromatolites above a basal unconformity in the Belingwe greenstone belt, Rhodesia, Earth Planet. Sci. Lett. 27, 155—162 (1975).
7. *Cahen L., Delhal J., Lavreau J.* The Archaean of Equatorial Africa: A Review. Windley, 1976, pp. 489—510.
8. *Crawford A. R.* Reconnaissance Rb-Sr dating of the Precambrian rocks of Southern peninsular India. J. Geol. Soc. India 10, 117—166 (1969).
9. *Davies R. D., Allsopp H. L.* Strontium isotopic evidence relating to the Lower Precambrian granitic crust in Swaziland. Geology 4, 553—556 (1976).
10. *Dodson M. H., Gledhill A. R., Shackleton R. M., Bell K.* Age differences between Archaean cratons of Eastern and Southern Africa. Nature (London) 254, 315—318 (1975).
11. *Gebauer D., Grünenfelder M.* Rb-Sr whole-rock dating of late diagenetic to anchimetamorphic Palaeozoic sediments in southern France (Montagne Noire). Contrib. Mineral. Petrol. 47, 113—130 (1974).
12. *Geol. Soc. S. Afr., Spec. Pub. No. 2, Upper Mantle Project* (1969).
13. *Glikson A. Y., Lambert I. B.* Relations in space and time between major Precambrian Shield units: an interpretation of Western Australia data. Earth Planet. Sci. Lett. 20, 395—403 (1973).
14. *Glover J. E.* (ed.) Symposium on Archaean Rocks. Geol. Soc. Austr. Spec. Pub. No. 3 (1971).
15. *Goldich S. S., Hedge C. E.* 3800 m. yr. granite gneisses in southwestern Minnesota. Nature (London) 252, 467—468 (1975).
16. *Goldich S. S., Hedge C. E., Stern T. W.* Age of the Morton and Montevideo gneisses and related rocks, southwestern Minnesota. Bull. Geol. Soc. Am. 81, 3671—3696 (1970).
17. *Green D. C., Baadsgaard H.* Temporal evolution and petrogenesis of an Archaean crustal segment at Yellowknife, N. W. T., Canada. J. Petrol. 12, 177—217 (1971).
18. *Hamilton P. J., O'Nions R. K., Evensen N. M.* Sm-Nd dating of Archaean basic and ultrabasic volcanics. Earth Planet. Sci. Lett. 36, 263—268 (1977).
19. *Hanson G. N., Goldich S. S., Arth J. G., Yardley D. H.* Age of the Early Precambrian Rocks of the Saganage Lake — Northern Light Lake Area, Ontario-Minnesota. Can. J. Earth Sec. 8, 1110—1124 (1971).

20. *Hawkesworth C. J., Moorbath S., O'Nions R. K., Wilson J. F.* Age relationships between greenstone belts and granites in the Rhodesian Archaean craton. *Earth Planet. Sci. Lett.* 25, 251—262 (1975).
21. *Hickman M. H.* 3500 m. y. old granite in southern Africa. *Nature* (London) 257, 295—296 (1974).
22. *Hurley P. M., Pinson J. W. H., Nagy B., Teska T. U.* Ancient age of the Middle Marker horizon, Onverwacht Group, Swaziland sequence, South Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.* 14, 360—366 (1972).
23. *Hurst R. W., Bridgewater, D., Collerson K. D., Wetherill G. W.* 3600 m. y. Rb-Sr ages from the very early Archaean gneisses from Saglek Bay, Labrador. *Earth Planet. Sci. Lett.* 27, 393—403 (1975).
24. *Jahn B. M., Condie K. C.* On the age of the Rhodesian greenstone belts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 57, 317—330 (1974).
25. *Jahn B. M., Shin C. Y.* On the age of the Onverwacht Group, Swaziland Sequence, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 837—885 (1974).
26. *Krogh T. E., Davis G. L.* Zircon U-Pb ages of Archaean metavolcanic rocks in the Canadian Shield. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 70, 241—242 (1971).
27. *Mason R. G.* The Limpopo Belt, Southern Africa. *Sutton and Windley*, pp. 463—486 (1973).
28. *Moorbath S.* Age and Isotope Constraints for the Evolution of Archaean Crust. *Windley*, pp. 351—360 (1976).
29. *Moorbath S., O'Nions R. K., Pankhurst R. J.* Early Archaean age for the Isua Iron Formation, West Greenland. *Nature* (London) 245, 138—139 (1973).
30. *Moorbath S., O'Nions R. K., Pankhurst R. J.* The evolution of early Precambrian crustal rocks at Isua, West Greenland—geochemical and isotopic evidence. *Earth Planet. Sci. Lett.* 27, 229—239 (1975).
31. *Moorbath S., O'Nions R. K., Pankhurst R. J., Gale N. H., McGregor V. R.* Further rubidium-strontium age determinations of the very early Pre-Cambrian rocks of the Godthab district, West Greenland. *Nature Phys. Sci.* 240, 78—82 (1972).
32. *Moorbath S., Welke H., Gale N. H.* The significance of lead isotope studies in ancient, high-grade metamorphic basement complexes as exemplified by the Lewisian rock of northwest Scotland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, 245—256 (1969).
33. *Moorbath S., Wilson A. F., Cotterill P.* Early Archaean age for the Sebakwian group at Selukwe, Rhodesia. *Nature* (London) 264, 536—538 (1976).
34. *Naidu P. R. J.* A layered complex in Sittampundi, Madras State, India. *Min. Soc. Am. Spec. Pap.* 1, 116—123 (1962).
35. *Pidgeon R. T.* 3450 m. y. old volcanics in the Archaean layered greenstone succession of the Pilbara Block, Western Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 37, 421—428 (1978).
36. *Shackleton R. M.* Shallow and Deep-Level Exposures of the Archaean Crust in India and Africa. *Windley*, pp. 317—322 (1976).
37. *Steiger R. H., Jäger E.* *Earth Planet. Sci. Lett.* 36, 359—362 (1977).
38. *Sutton J., Windley B. F.* (eds.). *Evolution of Precambrian rocks.* *Philos. Trans. R. Soc. A273*, 315—581 (1973).
39. *Taylor P. N.* An early Precambrian age for migmatitic gneisses from Viken i Bø, Vesterålen, North Norway. *Earth Planet. Sci. Lett.* 27, 35—42 (1975).
40. *Viljoen M. J., Viljoen R. D.* A collection of nine papers on the Barberton granite-greenstone belt. *Geol. Soc. S. Afr. Spec. Publ.* No. 2 (1969).
41. *Wilson J. F., Bickle M. J., Hawkesworth C. J., Martin A., Nesbit E. G., Orpen J. L.* Granite-greenstone terrains of the Rhodesian Archaean craton. *Nature* (London) 271, 23—27 (1978).
42. *Windley B. F.* (ed.). *The Early History of the Earth.* London: Wiley (1976).
43. *Windley B. F.* *The Evolving Continents.* London: Wiley (1977).
44. *Windley B. F., Bridgewater D.* The evolution of Archaean low and high-grade terrains. *Glover*, pp. 33—46 (1971).

Геохронология кристаллических пород Шварцвальда

Шварцвальд представляет собой один из герцинских кристаллических массивов Центральной Европы. Установлено, что в пределах массива интрузивные граниты моложе девонских сланцев и древнее пермских и триасовых красноцветных отложений. Следовательно, нижние и верхние возрастные рубежи большинства интрузивов отчетливо определяются как стратиграфически, так и в рамках геологической временной шкалы. Однако о стратиграфическом возрасте доинтрузивных мигматитовых гнейсов, слагающих крупное ядро массива, а также об этапах их развития неизвестно ничего, кроме того, что они древнее некоторых или всех интрузивных гранитов. Геохронологические исследования были поэтому направлены на решение двух главных проблем: 1) измерение точного абсолютного возраста герцинских гранитов с целью разработки детальной схемы последовательности герцинских событий; 2) установление абсолютной хронологии и происхождения древних гнейсов. Сводные данные по геологии данного региона приведены в работе Метца и Рейна [16].

Одна из первых попыток разрешения обеих проблем была предпринята с помощью К-Аг метода [10]. Большинство измерений проводилось по валовым пробам гранитов и гнейсов и наблюдался большой разброс значений. Менерт [15] считал, что эти результаты указывают на раннегерцинский возраст (300 млн. лет) последних, наиболее широко проявленных процессов анатексиса в гнейсах, и на карбоновый возраст гранитов в интервале 300—260 млн. лет. Сейчас известно, что возраст карбона гораздо более древний, чем считалось во время выхода в свет работы Менерта, и тем самым все возрасты, полученные в ходе этих исследований, являются заниженными.

Более поздние определения возраста, выполненные Фаулем и Йегер [8], а также геохронологическими лабораториями в Ганновере и Гейдельберге, показали значения между 260 и 360 млн. лет для герцинских гранитов и около 470 млн. лет для догерцинских гнейсов. Эти результаты базируются в основном на анализе образцов пород в целом Rb-Sr методом в совокупности с некоторым количеством минеральных датировок (К-Аг и Rb-Sr данные по слюдам и U-Pb данные по цирконам).

Брюер и Липпхольт [2] выпустили хорошую сводку более ранних возрастных определений, но большинство детальных работ было опубликовано позднее [13, 4, 1, 9, 14, 24, 17, 19 и др.].

Доказательство каледонского возраста догерцинских гнейсов основывается отчасти на двух Rb-Sr изохронах по породе в целом [13]: одна из них получена для высокоанатектических

диатекситов, а другая для доанатектических ортогнейсов. Эти возрасты одинаковы (в пределах аналитической погрешности) и составляют 460—470 млн. лет, исходя из чего Хофманн и Кёллер пришли к предварительному выводу о том, что вся последовательность догерцинских событий (внедрение ортогнейсов, первый анатексис, деформация, второй анатексис), которая была выявлена Хенесом, Менертом и др. и пересмотрена Метцом и Рейном [16], имела место в течение менее 40 млн. лет. $U=Pb$ измерения цирконов из диатексита, выполненные Штейгером и др. [18], дали пересечение конкордии в точке $480 \pm \pm 20$ млн. лет, и хотя тем самым они подтвердили каледонский возраст, но указали и на присутствие гораздо более древней фракции циркона, вероятно, обломочного генезиса. Выводы Хофманна и Кёллера базируются на предположении о том, что изохрона по ортогнейсам датирует время первоначальной магматической интрузии. Доказательства такого предположения лишь косвенные и должны быть подкреплены большим числом датировок, особенно $U=Pb$ по цирконам. Ряд дополнительных измерений был выполнен Лейтвейном и Сонет [14], которые получили изохрону по породе в целом 441 млн. лет для шести проб гнейсов из пространственно разобщенных мест, но утверждают, что «они несомненно докембрийского возраста». К сожалению, эти авторы не приводят доказательств в поддержку своего вывода, и до тех пор, пока они не будут представлены, версии о докембрийском возрасте этих гнейсов, вероятно, следует рассматривать как геологический фольклор, который может нести в себе зерно истины, а может и не нести.

В настоящее время наиболее достоверные данные свидетельствуют о том, что все гнейсы сформировались в ходе одного или нескольких каледонских событий и что, исключая единичные находки докембрийского обломочного материала (см. данные для цирконов в [18]), образования этого региона имели сравнительно короткую докаледонскую коровую предысторию.

В герцинское время сформировались большие объемы гранитной магмы. Ряд гранитных тел по своему характеру, по-видимому, являются переходными между древними анатектическими гнейсами и более молодыми интрузивными плутонами. Однако большинство гранитов обнаруживают отчетливо интрузивные взаимоотношения. В работе Эммерманна [7] приведены сводные данные по полевым соотношениям этих гранитов, их петрографии и геохимии редких элементов. Этот автор рассматривает их эволюцию от малых плутонов (сейчас деформированных), сложенных двуслюдяными гранитами, до крупных тел биотитовых гранитов и считает, что такое развитие наилучшим образом объясняется процессом прогрессивного анатексиса. Главная фаза становления биотитовых гранитов сменилась фазой становления сильно дифференцированных двуслюдяных гранитов. Эта более поздняя фаза отличается от главной довольно резким изменением трендов распространенно-

сти редких элементов и, следовательно, граниты этих фаз не являются комагматическими [7].

Брюер и Липпольт [3] предложили несколько иной вариант петрогенетической модели развития данного региона, основываясь на данных Rb-Sr метода по гранитам и гнейсам. По их модели, герцинские гранитные магмы возникли при анатексисе каледонской коры, что уже обсуждалось Хофманном и Кёлером [13]. При этом, однако, Брюер и Липпольт пришли к выводу о том, что «отделение парциальных расплавов от твердого остаточного вещества с сопутствующей дифференциацией расплавов явилось прямым следствием тектонических процессов, имевших место 330 млн. лет назад. Затем в течение нескольких десятков миллионов лет, примерно до 260 млн. лет назад, крупные магматические камеры оставались стабильными». Эти выводы базируются на выделении двух доминирующих линейных трендов на Sr-эволюционной диаграмме (зависимость первичного $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от возраста), один из которых отвечает низкому Rb/Sr (древние гнейсы и древнейшие герцинские граниты), а другой — гораздо более высокому Rb/Sr (посттектонические герцинские граниты). Существование таких трендов определяется возрастными и первичными отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ различных плутонов. Изменение наклона линий (от низких отношений Rb/Sr к высоким), как считают, вызвано фракционной кристаллизацией в предполагаемых крупных магматических камерах, которые сохраняют магму в течение длительного времени, до 70 млн. лет. Эти выводы представляют значительный геологический и геофизический интерес, особенно в плане постулируемого длительного существования магматических камер, содержащих гранитную магму. Тот факт, что такие крупные магматические камеры нестабильны с механической точки зрения (вследствие их относительно низкой плотности), а потому должны иметь ограниченное время существования, вызывает естественный вопрос, действительно ли полученные изотопные возрасты указывают на продолжительную магматическую активность в герцинское время. С этой точки зрения следует более детально остановиться на некоторых возрастных определениях, в частности, по самым древним и самым молодым герцинским гранитам.

1. ДОТЕКТОНИЧЕСКИЕ И СИНТЕКТОНИЧЕСКИЕ ГРАНИТЫ

К ним относятся граниты Клеммбах-Шлехтенхауз, Ранд и Хауенштейн. Брюер и Липпольт [3] определили их возрасты как 363 ± 19 млн. лет, 363 млн. лет и 329 млн. лет, соответственно. Первые два из них значительно древнее главной фазы герцинского магматизма, начало которого относят примерно к 330 млн. лет назад (см. ниже). Однако анализ исходных данных, приводимых Брюером и Липпольтом [4], показывает, что точки по гранитам Клеммбах-Шлехтенхауз (из-за большого разброса)

не образуют удовлетворительной изохроны, поэтому значения возраста, должно быть, объясняются произвольным выбором кажущихся коллинеарными точек и отбраковкой других. В таком случае интерпретация возраста становится довольно неопределенной, его вычисленная погрешность — бессмысленной. Поскольку возраст гранитов Ранд (363 млн. лет) основывается на «изохроне сравнения» для гранитов Клеммбах-Шлехтенхауз» [3], он характеризуется еще большей неопределенностью. Поэтому утверждение о том, что «минимальный возраст формирования магм» [3] составляет 360 млн. лет, неубедителен.

2. ПОСТТЕКТОНИЧЕСКИЕ ГРАНИТЫ

К ним относятся граниты Мальсбург, Берхальде-Шлюхзее, Форбах и Зеебах, которые, согласно Брюеру и Липпольту [3], отвечают второму более крутому тренду с возрастными, варьирующими от 313 ± 5 до 270 ± 19 млн. лет. Возрасты некоторых из этих гранитов также вызывают сомнения. В этом плане наиболее показательны примеры гранитов Берхальде и тесно ассоциированных с ними гранитов Шлюхзее, определения возраста для которых приведены в многочисленных публикациях [1, 5, 9, 11, 12, 14, 17, 23, 24]. Возрасты, полученные в процессе этих исследований, колеблются в интервале от 218 до 325 млн. лет. Большинство новых возрастных определений показывает время интрузии > 280 млн. лет, но расхождения пока еще значительно превышают приведенные аналитические погрешности. Так, Брукс и др. [5] получили, по-видимому, хорошие изохроны по породе в целом: 284 ± 6 и 315 ± 10 млн. лет для гранитов Берхальде и Шлюхзее, соответственно. Позднее Мюллер-Сониус и др. [17], используя значительно более точную аналитическую методику, установили, что точки, представляющие образцы породы в целом для обоих этих гранитов, ложатся на одну изохрону возрастом 305 ± 4 млн. лет. Однако этот, вероятно, замечательный изохронный возраст меньше K-Ar и Rb-Sr возрастов слюд, полученных Вендтом и др. [23] (322 ± 2 для четырех мусковитов из гранитов Берхальде и 325 ± 5 млн. лет для двух биотитов из гранитов Шлюхзее) и Бирвиртом и Акерманном [1] (313 млн. лет, без указания погрешности определения, для биотита и мусковита из гранитов Берхальде).

До тех пор пока не удастся так или иначе показать, что эти сравнительно древние датировки по слюдам недостоверны, утверждение о том, что граниты Берхальде значительно моложе 320 млн. лет, не будет достаточно убедительным. Кроме того, поскольку эти возрастные измерения проводились в довольно большом числе лабораторий, на настоящий момент не ясно, в какой мере такие расхождения отражают особенности работы конкретных лабораторий и как они связаны непосредственно с самими образцами. В последнем случае причины можно искать в изменениях, обусловленных наложенными гид-

ротермальными процессами или даже более поздним выветриванием. Другая причина может заключаться в том, что изохроны по породе в целом дают систематически заниженные значения возраста вследствие преимущественной контаминации образцов со сравнительно высокими отношениями Rb/Sr (и, соответственно, низкими концентрациями Sr) при реакции гранитной магмы с вмещающими породами.

Гранитный плутон Берхальде обнаруживает отчетливую зональность, и наиболее высокие отношения Rb/Sr отмечены исключительно вблизи юго-восточной границы этого плутона (см., например, схематическую карту и дополнительные ссылки в работе Мюллер-Сониуса и др. [17]). Контаминация стронцием вблизи границы интрузивного тела (хотя и в гораздо меньшем масштабе) описывается Клиффом [6]. В зависимости от изотопного состава контаминирующего стронция полученные в результате кажущиеся изохроны могут давать либо слишком древний, либо слишком молодой возраст.

В петрогенетической модели Брюера и Липполта рассматриваются и другие сравнительно молодые граниты — граниты Зеебах возрастом 270 ± 19 млн. лет. Вместе с тем только один из анализируемых Фон Драхом и др. [22] образцов не попадает на изохрону возрастом 293 млн. лет для гранитов Форбах, исходя из чего Фон Драх и др. заключили, что возрасты этих гранитов не различаются на уровне 2σ . Даже возраст самого гранита Форбах (293 ± 1 млн. лет) не вполне надежно установлен, поскольку одна точка (из семи имеющихся) не лежит на изохроне, хотя это отклонение может быть вызвано тем, что данный образец был отобран из краевой зоны гранита и мог быть загрязнен стронцием из вмещающих пород.

Возраст гранитов Мальсбург 310 ± 5 млн. лет установлен на основании Rb-Sr изохроны по четырем точкам (пятая далеко отклоняется от прямой линии [23]). Тодт [19] получил U-Pb возраст 328 ± 6 млн. лет по пересечению прямой с конкордией — для слегка дискордантных цирконов. Это расхождение можно частично объяснить неопределенностью константы распада ^{87}Rb (в настоящей статье использовано значение $\lambda = 1,47 \cdot 10^{-11}$ год $^{-1}$ для удобства сравнения с опубликованными данными). Однако кажется, что довольно плохие Rb-Sr изохроны приводят к получению несколько заниженного возраста.

На основании обсуждения вышеизложенных данных можно заключить, что возрасты внедрения всех гранитов, отвечающих посттектоническому линейному тренду по Брюеру и Липполту, неразличимы, если учитывать несовершенство отдельных изохрон и другие расхождения. Если это действительно так, тогда линейный тренд как таковой вообще не существует и отпадает необходимость предполагать длительное существование магматических камер. Не следует, однако, упускать из вида, что данный вывод базируется на чисто умозрительных посылах и что возрасты и линейные тренды, рассматриваемые Брюером и Лип-

польтом, могут быть в будущем подтверждены дополнительными определениями. Среди других данных следует отметить K-Ar возраст 332 млн. лет по биотит-кварцевой «изохроне» [1] и Rb-Sr возраст 313 ± 6 млн. лет по биотиту из гранитов Альбрехталь [20] и девять K-Ar и Rb-Sr возрастов слюд из гранитов Триберг, Хальбмейл, Мамбах и Сасбах-Вальден в диапазоне 300—320 млн. лет [8]. Лейтвейн и Сонет [14], кроме того, опубликовали большое число Rb-Sr возрастов для кристаллических пород Шварцвальда, среди которых особо выделяется изохрона по породе в целом возрастом 427 ± 10 млн. лет для герцинских гранитов Ленцкирх. Если этот возраст верен, то временной диапазон формирования герцинских гранитов, устанавливаемый Брюером и Липпольтом, должен быть расширен на 60 млн. лет. Лейтвейн и Сонет в своей работе [14] не приводят аналитической методики. Так, например, не ясно, определяли ли они концентрации Rb и Sr методом изотопного разбавления или каким-то другим методом, а в приводимых таблицах и на изохронных диаграммах не указываются погрешности определения Rb/Sr отношений. Трудно оценить и другие аналитические аспекты их работы. Так, на рис. 5 [14] представлена изохрона возрастом 400 млн. лет, полученная по десяти точкам образцов пород в целом. В подписях к рисунку они описываются как гранитоиды клеммбахского типа, но несколько номеров образцов не соответствуют номерам, приведенным в табл. 3 данной работы, а возраст 400 млн. лет нигде в тексте не упоминается. По указанным причинам оценить результаты, полученные этими авторами, очень трудно.

Подводя итог современному состоянию наших знаний об интрузивной истории герцинских гранитов, можно сделать достаточно твердый вывод о том, что многие из них внедрились в интервале 330—300 млн. лет назад. Ряд гранитов (в частности, граниты Форбах и Зеебах) могут быть несколько моложе; есть, по-видимому, и более древние граниты, но расхождения возрастов, полученных разными методами и в разных лабораториях, столь велики, что не позволяют считать разрешающую способность геохронологических методов достаточной для установления последовательности интрузивных событий в обсуждаемом регионе. На настоящий момент нет уверенности в том, что спорные проблемы интерпретации значительного числа возрастных данных по гранитам Берхальде не возникнут и в случае других интрузивов, после того как геохронологическая изученность последних достигнет аналогичного уровня.

Подобный вывод следует рассматривать как рекомендацию относиться с осторожностью к интерпретации значений изотопного возраста: вероятно, можно довольно легко установить примерное время внедрения, но очень трудно получить точные возрасты. На примере гранитов Берхальде отчетливо проявляется тот факт (который часто осознается геохронологами, но не всегда учитывается при геологическом истолковании результа-

тов), что действительные («геологические» и связанные с лабораторными измерениями) погрешности в определении возрастов могут значительно превышать приводимые аналитические погрешности (и формальные статистические погрешности параметров изохрон), даже в самых простых геологических ситуациях, в частности, в случае посттектонических интрузивных гранитов.

В настоящее время наилучший способ убедиться в точности возрастных определений состоит в получении согласующихся результатов различными методами по одним и тем же образцам и теми же методами по разным образцам. В противном случае данные, положенные в основу такой интересной и важной петрогенетической модели, каковой является модель Брюера и Липполта, будут оставаться под сомнением.

3. КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАССИВА ШВАРЦВАЛЬД

Небольшое число имеющихся Rb-Sr возрастов по породе в целом и U-Pb возрастов по цирконам показывает, что догерцинские образования сформировались 450—500 млн. лет назад. Сложную последовательность двух анатектических событий и разделяющих их деформаций, установленную геологическими исследованиями, не удастся проследить с помощью геохронологических методов. Многочисленные Rb-Sr и более ограниченные K-Ar и U-Pb данные показывают, что обширный герцинский магматизм имел место между 330 и 300 млн. лет назад в северной части массива Шварцвальд с возможным проявлением более ранних интрузий 360 млн. лет и более поздних около 260 млн. лет назад. Наличие значительного числа противоречивых данных свидетельствует о том, что детальная хронология этих гранитов еще ждет своей разработки. Однако почти все плутоны характеризуются первичными отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, типичными для пород корового генезиса ($\geq 0,708$), а потому эти граниты могли возникнуть при анатексисе гнейсов каледонского возраста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bierwirth G., Ackermann W. Initial argon diagrams of some granites of Eastern Bavaria and the Black Forest using the mineral quartz. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1974, 4, 49—62 (1974).
2. Brewer M. S., Lippolt H. J. Isotopische Altersbestimmungen an Schwarzwaldgesteinen, eine Übersicht. Fortschr. Mineral. 50, Beih. 2, 42—50 (1972).
3. Brewer M. S., Lippolt H. J. Petrogenesis of basement rocks of the Upper Rhine region elucidated by Rb-Sr systematics. Contrib. Mineral. Petrol. 45, 123—141 (1974a).
4. Brewer M. S., Lippolt H. J. Rb-Sr age determinations of pre-tectonic granites from the southern Schwarzwald, SW Germany. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1974, 28—41 (1974b).
5. Brooks C., Wendt I., Harre W. A two error regression treatment and its application to Rb-Sr and initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of younger Variscan grani-

tic rocks from the Schwarzwald massif, southwest Germany. *J. Geophys. Res.* 73, 6071—6084 (1968).

6. *Cliff R. A.* Strontium isotope distribution in a regionally metamorphosed granite from the Zentralgneiss, South East Tauernfenster, Austria. *Contrib. Mineral. Petrol.* 32, 274—288 (1971).

7. *Emmermann R.* A petrogenetic model for the origin and evolution of the Hercynian granite series of the Schwarzwald. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 128, 219—253 (1957).

8. *Faul H., Jäger E.* Ages of some granitic rocks in the Vosges, the Schwarzwald, and the Massif Central. *J. Geophys. Res.* 68, 3293—3300 (1963).

9. *Fehn U., Hahn-Weinheimer P.* Rb-Sr ages of two epizonal granites of the southern Schwarzwald, Germany. *J. Geol.* 82, 514—519 (1974).

10. *Gentner W., Kley W.* Argonbestimmungen an Kaliummineralien V. *Geochim. Cosmochim. Acta* 14, 98—104 (1958).

11. *Hahn-Weinheimer P., Jahanning H., Schütze W.* Altersbestimmungen am Bärhalde—Granit nach der Rb-Sr Methode. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 7, 157—166 (1963).

12. *Hahn-Weinheimer P., Raschka H.* Verteilung von Strontiumisotopen, Kalium und Rubidium in Graniten und deren Mineralphasen aus Südschwarzwald und Vogesen. *Vortragsref. Tagung der Deutschen Geol. Ges., Hannover*, pp. 11—16 (1969).

13. *Hofmann A., Köhler H.* Whole rock Rb-Sr ages of anatectic gneisses from the Schwarzwald, SW Germany. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 119, 163—187 (1973).

14. *Leutwein F., Sonet J.* Geochronological studies in the southern Black Forest. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 121, 254—271 (1974).

15. *Mehnert K. R.* Argonbestimmungen an Kaliummineralien VI. *Geochim. Cosmochim. Acta* 14, 105—113 (1958).

16. *Metz R., Rein G.* Erläuterungen zur geologisch-petrographischen Übersichtskarte des Südschwarzwaldes 1 : 50,000. *Lahr/Schwarzwald : Moritz Schauenburg* (1958).

17. *Müller-Sohnius D., Propach G., Köhler H.* Contemporaneous intrusion of the Bärhalde and Schluchsee granite. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 127, 174—186 (1976).

18. *Steiger R. H., Bär M. T., Büsch W.* The zircon age of an anatectic rock in the central Schwarzwald. *Fortschr. Mineral.* 50, 131—132 (1972).

19. *Todi W.* Zircon-U/Pb age of the Malsburg granite from the Black Forest, Germany. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1976, 532—544 (1976).

20. *Venzlaff V.* Altersbestimmungen nach der Rb/Sr-Methode an Biotiten aus Gesteinen des Schwarzwaldes. *Z. Naturforsch.* 26a, 1372—1373 (1971).

21. *Von Drach V., Lippolt H. J.* Herkunft eines dioritischen Gesteins des Nordschwarzwalds, degeutet aufgrund seiner K-Rb—Sr-Eigenschaften. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 122, 229—245 (1974).

22. *Von Drach V., Lippolt H. J., Brewer M. S.* Rb-Sr age determinations of granites from the Northern Schwarzwald, Germany. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 123, 38—62 (1974).

23. *Wendt I., Lenz H., Harre W., Schoell M.* Total rock and mineral ages of granites from the southern Schwarzwald, Germany. *Eclogae Geol. Helv.* 63, 365—370 (1970).

24. *Wendt I., Lenz H., Höhndorf A.* Das Alter des Bärhalde—Granites (Schwarzwald) und der Uranlagerstätte Menzenschwand. *Geol. Jahrb.* E2, 131—143 (1974).

Эволюция Европейского региона

Европейский регион в геохронологическом отношении интенсивно изучается. На сравнительно небольшой площади сконцентрировано большое число возрастных определений. Позднепалеозойская история континентальной земной коры во многих регионах твердо установлена; формирование же ранней земной коры все еще является предметом дискуссий.

История развития Шварцвальда в том виде, как она описана Хофманном, является типичной для континента в целом. Наиболее древние значения возраста получены U-Pb методом по цирконам из парагнейсов, большей частью, вероятно, обломочным. Действительно, при датировании цирконов из парагнейсов Центральной и Западной Европы находят возрастные значения вплоть до 2700 млн. лет. Теперь возникает вопрос: отражают эти значения время образования первичного циркона в данном районе или циркон происходит из соседней докембрийской области? В последнем случае полученные данные указывали бы на транспортировку циркона в осадочный бассейн; датирование парагнейсов Pb-Sr методом по породе в целом скорее свидетельствует в пользу последнего предположения.

В ряде регионов были сделаны попытки определить время седиментации Rb-Sr методом (описание см. в разделе Rb-Sr метод). Интерпретация этих данных не вполне определена, а малое число определений обычно дает незначительную информацию. Однако во многих регионах Европы, например в Молданубской зоне, Шварцвальде, Центральной массиве и Альпах, такие определения были проведены. Были получены исключительно близкие результаты, причем максимальный возраст составляет 900 млн. лет или даже меньше. Несмотря на то что это представляется противоречащим более древним докембрийским данным по циркону, в действительности такого противоречия нет: цирконы датируют образование первичной магмы, а не седиментацию, как при анализе с помощью Rb-Sr метода. Рассматриваемая далее модель эволюции согласуется с данными U-Pb и Rb-Sr методов. Кроме того, она не противоречит геологическим фактам.

В позднем протерозое современные парагнейсы Европейского региона осаждались в виде океанических осадков. Этот океанический бассейн явился источником осадочных пород большей части континента: Южной и Юго-Западной Европы, включая Италию, Иберийский полуостров и Францию, за исключением докембрийской области в северной Бретани и Нормандии [3]. Центральная Европа, включая Германию и Альпы, также берет начало от «Европейского океана». Молданубские кристаллические породы принадлежат к территории Европей-

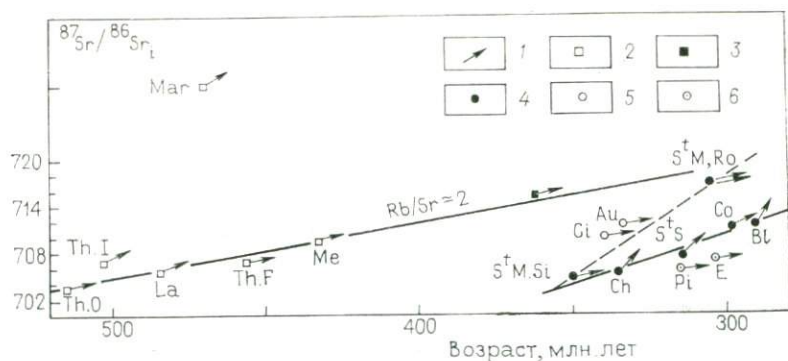
ского океана, тогда как Моравская зона, по-видимому, представляет собой докембрийскую земную кору [4]. Интенсивные движения в гренвилльское время, около 1000 млн. лет назад, возможно, привели к открытию бассейна Европейского океана.

Очевидно, что такая модель эволюции противоречит геологическим представлениям, по которым постулируется докембрийский возраст пород с гранулитовым метаморфизмом, особенно в фундаменте Молданубской зоны и Центральном массиве во Франции. Арнольд и Шарберт [1] Rb-Sr датированием показали, что образование молданубских гранулитов не относится к докембрию, а определено является более поздним — 400—500 млн. лет назад. Породы высокой степени метаморфизма должны рассматриваться как метаморфизованные верхнепротерозойские — палеозойские осадочные и магматические образования. До настоящего времени нет ни единого определения возраста и ни одного геологического факта, которые могли бы опровергнуть предложенную модель эволюции. Нигде в Центральной или Западной Европе кристаллическое основание не перекрывается позднедокембрийскими осадочными породами в ненарушенной последовательности. Осадочные и кристаллические породы в каждом случае разделяются тектоническими линиями. Представляется, что за прошедшие пять лет после того, как была предложена эта модель [7] и [8], она была подкреплена многочисленными определениями возраста и новыми геологическими данными.

Первоначально осадочный разрез, вероятно, имел мощность около 6 км — примерная мощность осадочных отложений Баррандия. Допустим, что время седиментации равно 300 млн. лет, тогда это дало скорость осадконакопления около 20 мм на 1000 лет, что отвечает современной скорости осадконакопления в восточной части Средиземноморского бассейна.

Консолидация осадочных отложений началась около 700 млн. лет назад с формирования магматических пород в ряде мест Европы. С этого времени геологическая активность не замирала, хотя мы и различаем более активные и более спокойные периоды. Первый пик магматической активности был достигнут в каледонское время, 500—400 млн. лет назад. Интенсивное герцинское гранитообразование (360—270 млн. лет назад), а в некоторых районах и интенсивный метаморфизм, еще раз консолидировали континентальную кору. С привнесением магматического материала и особенно с образованием тектонических покровов в герцинское время континентальная кора достигла современной нормальной мощности.

Кинетическая модель образования континента представляется достаточно сложной. По-видимому, небольшие континентальные блоки имели собственную индивидуальную тектоническую историю. Происхождение корового материала, особенно в виде высокометаморфизованных пород, по-прежнему нуждается в объяснении. Геохронология в состоянии многое добавить



Эволюция первичного $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для ортогнейсов и гранитов из Северного Лимузена, Центральный массив, Франция [5].

1 — вектор эволюции по изотопным данным; 2 — ортогнейсы; Th.O — Торнион, очковые; Th.I — Торнион; равномернозернистые; Th.F — Торнион, тонкозернистые; La — Ланно; Me — Мезак; Mar — массив Шатонэф; 3 — диатекситы Торнион; 4 — лейкократовые граниты: $S^t M$ — Сен-Матье, $S^t M$, Ro — Сен-Матье, Руссине; $S^t M, Si$ — алюмосиликаты Сен-Матье; Ch — Шатопонсак; $S^t S$ — Сен-Сильвестр, Co — Коньяк, Bl — Влонд; 5 — монтограниты; 6 — гранодиориты: Ci — Сье, Au — Оре, Pt — Пьеру; E — Эссе.

к пониманию эволюции вещества. Бревер, Липполт [2] и Эммерман и др. [6] предприняли серьезную попытку объяснить герцинское гранитообразование в Шварцвальде (см. обсуждение в статье Хофманна «Геохронология кристаллических пород Шварцвальда»). В Лимузене, в северо-западной части Центрального массива, подобную же работу по ортогнейсам и гранитам провел Дюту [5]. По результатам Дюту построен рисунок. Каждая точка на диаграмме эволюции Sr отвечает Rb-Sr изохроне по породе в целом, причем значения возраста нанесены на диаграмму в соответствии с первичным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Стрелки указывают на рост этого отношения с течением времени соответственно Rb/Sr в породе. Весьма интересно, что при повторном образовании магмы из ортогнейсов Rb/Sr остается постоянным, очень близким к отношению во вмещающем веществе, на что указывает линия, отвечающая $Rb/Sr \approx 2$. По происхождению все ортогнейсы, исключая герцинские граниты, по-видимому, родственны. Герцинские граниты составляют новую ассоциацию пород, при этом низкие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ указывают на привнос вещества из более основного источника, возможно, из мантии. Геологическое объяснение данных по ортогнейсам, вероятно, сводится к плавлению корового вещества, без существенного фракционирования, но достаточно полному. Могло ли такое повторное плавление корового вещества вызываться «перемещающимися горячими точками»?

Работы Бревера и Липполта [2] и Дюту [5] показывают, что даже магматическое происхождение ортогнейсов и гранитов требует детального изучения. Они также показывают, насколько может выиграть геология от такого изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arnold A., Scharbert H. G. Rb-Sr-Altersbestimmungen an Granuliten der südlichen Böhmischen Masse in Österreich. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 53, 61—78, 1973.
2. Brewer M. S., Lippolt H. J. Petrogenesis of basement rocks of the Upper Rhine region elucidated by rubidium-strontium systematics. Contrib. Mineral. Petrol. 45, 123—141, 1974.
3. Cogné J. Le Briovérien et le cycle orogénique cadomien dans le carde des orogonènes fini-précambriens. Coll. Int. CNRS (Paris) 192, 193—218, 1972.
4. Dudek A., Melkova J. Radiometric age determination in the crystalline basement of the Carpathian Foredeep and of the Moravian Flysch. Bull. Geol. Survey Prague 50, 257—264, 1975.
5. Duthou J. L. Chronologie Rb-Sr et géochimie des granitoides d'un segment de la chaîne Varisque, relations avec le métamorphisme: Le Nord Limousin, Massif Central Français. Ann. Scient. Univers. de Clermont 63, Geol. Min. 30, Fasc., 1977.
6. Emmermann R., Daieva L., Schneider J. Petrologic significance of rare earths distribution in granites. Contrib. Mineral. Petrol. 52, 267—283, 1975.
7. Jäger E. The evolution of the Central and West European continent. La chaîne varisque d'Europe moyenne et occidentale. Paris: éd. CNRS, 1977.
8. Vidal Ph. Limitations isotopiques à l'âge et à l'évolution de la croûte continentale en Europe moyenne et occidentale. Ca chaîne varisque d'Europe moyenne et occidentale. Paris. éd. CNRS, 1977.

С. КЛАРК (мл.)

Термические модели Центральных Альп

Работа Берча по интерпретации результатов измерения тепловых потоков в геологически активных горных сооружениях впервые позволила выявить тесную связь между величиной теплового потока, наблюдаемого на поверхности, и современными поднятием и денудацией. Зависимость между этими, казалось бы, не связанными величинами становится понятной, если исходить из того что движение пород по направлению к поверхности при их поднятии и денудации вызывает смещение изотермических поверхностей вверх. Поскольку земная поверхность имеет довольно постоянную температуру, денудация, по-видимому, вызывает повышение близповерхностного геотермического градиента.

Обычная задача исследований теплового потока состоит в измерении долговременного, равновесного теплового потока, поступающего из земных недр. Поднятие и денудация нарушают эту величину. Как правило, это искажение устраняется путем внесения поправки, аналогичной поправке, вводимой на искажение, связанное с неоднородностью рельефа. Возможность решения обратной задачи и использования величины на-

блюдаемого теплового потока для получения информации о процессах поднятия и денудации исключалась, поскольку ненарушенные тепловые потоки *a priori* неизвестны.

Примерно с середины шестидесятых годов наши познания в области альпийской тектоники существенно расширились благодаря осуществлению обширной программы определения возрастов минералов, главным образом в лаборатории профессора Э. Йегер в Берне [8]. Эти данные показывают, что в Центральных Альпах возрасты слюд и особенно биотитов, сформировавшихся в ходе альпийского метаморфизма, строго регионально распределены. Они интерпретируются не как возрасты, датирующие кульминацию альпийского метаморфизма, а скорее как время, когда слюды охладились достаточно для того, чтобы удерживать радиогенные дочерние элементы. Иными словами, эти значения представляют собой возрасты охлаждения. Самый же простой путь охлаждения метаморфического комплекса — выведение пород на более высокие уровни коры в процессе поднятия и денудации.

Такая интерпретация геохронологических данных сама по себе не содержит достаточной информации, позволяющей оценить скорости поднятия и денудации. Хотя она позволяет непосредственно измерить время, когда прекращается потеря радиогенных дочерних элементов, глубина, на которой достигается температура закрытия, при этом не устанавливается. Информация, которую представляют определения возраста, равно как и измерение теплового потока, неполная. Однако с помощью объединения экспериментальных данных из этих двух источников в рамках термической модели горного сооружения оказывается возможным наложить ограничения на величины скоростей поднятия и денудации.

Эта модель строится следующим образом. Принимается, что скорости поднятия и денудации одинаковы и не зависят от конкретной геологической ситуации и времени. Предполагается, что первоначальная температура в начале поднятия является простой функцией глубины с функциональной формой, удобной для математической обработки. Тепловые свойства коры оценены на основании данных лабораторных измерений для типичных коровых пород. Потеря радиогенных дочерних элементов рассматривается как «двухпозиционный» процесс, т. е. при температуре выше критической температуры закрытия системы происходит полная их потеря, а при более низких температурах — нулевая. Более подробно эта модель и оценка соответствующих параметров обсуждены в работе Кларка и Йегер [4; см. также приложение к настоящей статье].

Метод расчета состоит в допущении некоторого распределения первоначальной температуры и последующем нахождении методом проб и погрешностей той скорости поднятия (= скорости денудации), которая «помещает» изотерму закрытия систем именно на ту глубину, которая получается при умножении ско-

рости поднятия на возраст охлаждения минерала. Величина теплового потока, замеряемая в настоящее время на поверхности, сюда в явном виде не входит. Она скорее появляется как следствие из этой модели. Следует использовать только те интервалы значений различных параметров и вытекающие из них скорости поднятия, которые приводят к разумно допустимым величинам теплового потока.

Модель, представленная Кларком и Йегер [4], содержит ряд очевидных упрощений. Прежде всего, это предположение о том, что скорость поднятия не меняется в пространстве и во времени. На самом же деле именно наблюдаемые от места к месту вариации этой скорости привели к построению термической модели. Более поздние работы по возрастам охлаждения мусковитов (температура закрытия $\sim 500^\circ\text{C}$ для Rb-Sr и 350°C для K-Ag систем), апатитов ($\sim 120^\circ\text{C}$ для трекв деления) и биотитов ($\sim 300^\circ\text{C}$ для Rb-Sr и K-Ag систем) показали, что эта скорость изменяется также и во времени [15]. К сожалению, усложнение модели введением переменных скоростей поднятия полностью исключает возможность аналитического решения задачи. По-видимому, нецелесообразно браться за математический анализ проблемы до тех пор, пока нет уверенности, что геохронологическая программа действительно полностью завершена.

Второе введенное упрощение устранить легче. Кларк и Йегер [4] приняли, что генерация тепла за счет радиоактивного распада (которая входит в модель как неотъемлемая ее часть) происходит в пределах Земли равномерно. Уже в начале нашего столетия было установлено, что слой горных пород мощностью около 25 км с радиоактивной теплогенерацией, характерной для типичных поверхностных пород, мог бы обеспечить весь тепловой поток, наблюдаемый на поверхности Земли. Это позволяет полагать, что с глубиной радиоактивность должна заметно снижаться, и такой вывод полностью согласуется с имеющимся в настоящее время петрологическими данными по низам коры и мантии. Ингерсолл и Зобел [7] были первыми, кто предположил, что указанное уменьшение теплогенерации с глубиной удобно математически представить в виде затухающей экспоненциальной функции. Они дали решение некоторых простых задач, используя это экспоненциальное распределение. С одной стороны, Слехтер [13] критически отнесся к использованию экспоненциального закона на том основании, что удобнее манипулировать с другими типами распределений, качественно сходными по форме с экспоненциальным, но описываемыми другими математическими формулами. С другой стороны, Джеффрис [9, с. 292; 10, с. 413] одобрил использование экспоненциального распределения.

Первоначально не имелось никаких определенных геофизических критериев для предпочтения экспоненциального распределения какому-то другому его типу с теми же качественными

характеристиками. Все типы распределения, которые приводили к довольно резкому уменьшению теплогенерации с глубиной, были одинаково удовлетворительными. Аргументированный довод в пользу экспоненты был представлен Лахенбрухом [11]. Он базируется на том факте, впервые отмеченном Берчем и др. [3], что тепловой поток обычно является линейной функцией локальной теплогенерации на поверхности. Лахенбрух показал, что для сохранения линейной зависимости при дифференциальной эрозии должно выдерживаться экспоненциальное распределение.

При принятии экспоненциального распределения радиоактивной теплогенерации в задачу вводится новый параметр. Речь идет о приведенной высоте распределения радиоактивности, т. е. о вертикальном расстоянии, в пределах которого теплогенерация уменьшается на величину $1/e$. Лахенбрух [11], Берч и др. [3] оценили это расстояние соответственно в 10 и 6 км, базируясь на данных измерений теплового потока в США. Рибак и Лабхард [12] дают для приведенной высоты в гранитах Ротондо (массив Готард) и Монблан значение около 4 км, в основании которого лежат измерения радиоактивности на разных горизонтальных расстояниях от контакта. Эти авторы, однако, приводят доводы, свидетельствующие, что горизонтальные и вертикальные вариации по существу одинаковы. Общий диапазон вариаций этих величин подтверждается комплексом данных по измерению радиоактивности и детальным структурным исследованием в Восточных Альпах [6]. Таким образом, можно принять, что приведенная высота радиоактивности находится в интервале от 5 до 10 км.

В приложении к настоящей статье дано новое решение задачи при условии экспоненциального уменьшения теплогенерации с глубиной. В таблице приведены некоторые данные, полученные этим путем с использованием геохронологических данных и величин теплового потока в туннелях массива Готард, Симплонского перевала и Тауэрнского тектонического окна в сопоставлении с более ранними данными Кларка и Йегер [4]. Эти новые данные в целом согласуются с полученными ранее, но укладываются в более узкий интервал значений. Последнее обстоятельство может быть просто связано с тем, что в настоя-

Интервалы скорости поднятия (в мм/год)

Массив	[4]	Настоящая статья
Готард	0,3—0,8	0,4—0,7
Симплон	0,3—1,1	0,4 *
Тауэрн	0,3—0,8	0,6—0,8

* Ни одна из моделей быстрого поднятия Симплон не дала разумно допустимого теплового потока.

щем случае рассматривалось меньшее число моделей, хотя по опыту предыдущей работы мы старались охватить по возможности более широкий интервал скоростей поднятия.

Вторая особенность этих моделей состоит в том, что в ряде случаев до начала денудации требуется очень высокая радиоактивная теплогенерация на исходной поверхности. Ее величина может достигать почти 34×10^{-13} кал/см²с, что номинально соответствует содержанию урана в поверхностных породах, равному 26 г/т. Эта величина слишком высока, чтобы быть геохимически приемлемой. Она, однако, чисто формально вытекает из данной модели, что на самом деле не должно было бы иметь место. Экспоненциальное распределение радиоактивности в коре предположительно обусловлено высокотемпературными процессами (магматическими, метаморфическими, гидротермальными или какой-то их комбинацией [11, 14]), а потому нет оснований полагать, что оно свойственно и тем породам, которые никогда не были глубоко погружены и не подвергались воздействию высоких температур. Кроме того, эти высокорadioактивные породы удаляются эрозией в первую очередь. Фактически они не оказывают влияния ни на термальную историю пород, сохранившихся и в настоящее время, ни на современный тепловой поток. К тому моменту, когда в слюдах были достигнуты температуры закрытия изотопных систем, радиоактивность на поверхности падала до гораздо меньших значений, соответствующих геохимически приемлемым концентрациям урана — порядка нескольких граммов на тонну.

В настоящей работе не удалось установить удовлетворительный верхний предел скорости денудации в Симплонском туннеле. Это может быть обусловлено тем обстоятельством, что истинная скорость денудации сильно зависит от времени и заметно возросла за последние 2,6 млрд. лет [15]. При такой постановке вопроса принимаемое в модели допущение о равномерности поднятия во времени является некорректным. И, наконец, Клифф и др. [5] критиковали использование этой модели применительно к Тауэрнскому тектоническому окну на том основании, что распределение первоначальных температур было более сложным, чем предполагалось, и помимо теплопроводности, вероятно, играли важную роль и другие механизмы переноса тепла. Если эти возражения справедливы, то данную модель в немодифицированном виде нельзя применять к Восточным Альпам.

Эта работа субсидирована Национальным Научным Фондом — (A-40495).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abramowitz M., Stegun I. A. Handbook of mathematical functions. Nat. Bur. Stand., Appl. Math. Series 55, 1046 pp. (1964).
2. Birch F. Flow of heat in the Front Range, Colorado. Bull. Geol. Soc. Am. 34, 567—630 (1950).

3. *Birch F., Roy R. F., Decker E. R.* Heat flow and thermal history in New England and New York. In: *Studies of Appalachian Geology*. Zen, E-an, White W. S., Hadley J. B., Thompson J. B. (eds.). New York. Interscience, pp. 475 (1968).
4. *Clark S. P., Jäger E.* Denudation rate in the Alps from geochronologic and heat flow data. *Am. J. Sci.* 267, 1143—1160 (1969).
5. *Cliff R. A., Norris R. J., Oxburgh E. R., Wright R. C.* Structural, metamorphic, and geochronological studies in the Reisseck and southern Ankogel groups, the Eastern Alps. *Jahrb. Geol. Bundesanst.* 114, 121—272 (1971).
6. *Hawkesworth C. J.* Vertical distribution of heat production in the basement of the Eastern Alps. *Nature* (London) 249, 435—436 (1974).
7. *Ingersoll L. R., Zobel O. J.* *Mathematical Theory of Heat Conduction*. Boston: Ginn and Co., 1913, pp. 171.
8. *Jäger E., Niggli E., Wenk E.* Rb-Sr Alterbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. *Beitr. Geol. Karte Schweiz*, 67 pp. (1967).
9. *Jeffreys H.* *The Earth*, 3rd ed. Cambridge University Press, pp. 392 (1952).
10. *Jeffreys H.* *The Earth*, 6th ed. Cambridge University Press, pp. 574 (1976).
11. *Lachenbruch A. H.* Preliminary geothermal model of the Sierra Nevada. *J. Geophys. Res.* 73, 6977—6989 (1968).
12. *Rybach L., Labhart T. P.* Regelmäßigkeiten der Radioaktivitätsverteilung in granitischen Gesteinskörpern (Beispiele aus den Schweizer Alpen). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 53, 379—384 (1973).
13. *Stichter L. B.* Cooling of the Earth. *Bull. Geol. Soc. Am.* 52, 561—600 (1941).
14. *Turcotte D. L., Oxburgh E. R.* Statistical thermodynamic model for the distribution of crustal heat sources. *Science* 176, 1021—1022 (1972).
15. *Wagner G. A., Reimer G. M., Jäger E.* Cooling ages derived by apatite fission-track, mica Rb-Sr and K-Ar dating: the uplift and cooling history of the Central Alps. *Mem. Inst. Geol. Mineral. Univ. Padova* XXX, 28 (1977).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Как и ранее [4], мы принимаем, что регион $x > 0$ перемещается со скоростью U . Знак U выбран так, чтобы он был положительным при поднятии, т. е. положительная величина U означает перемещение в отрицательном x -направлении. Эрозия удаляет материал по мере пересечения плоскости $x=0$, так что земная поверхность остается на $x=0$. В предыдущих работах принималось, что теплогенерация повсюду одинакова в $x > 0$; здесь мы рассматриваем ее распределение как экспоненциально изменяющееся с глубиной. Поскольку источники радиоактивности перемещаются вместе с перемещением материала, теплогенерация может быть выражена как $A_0 \exp -c(x+Ut)$, где A — теплогенерация при $x=0$, когда $t=0$; $1/c$ — приведенная высота.

Эта задача может быть решена способами, описанными Кларком и Йегер. Принятые обозначения следующие: x — глубина; t — время; a — температуропроводность; K — удельная теплопроводность; U — скорость поднятия; Q — тепловой поток на современной поверхности; $T(x, t)$ — температура; T_c — критическая температура, выше которой происходит потеря дочерних изотопов; t' — время после завершения метаморфического цикла, когда прекращается потеря дочерних изотопов; t_p — настоящее время, рассчитанное от завершения метаморфического цикла; a, T_0, b — параметры, дающие распределение первоначальной температуры: $T(x, 0) = ax + T_0(1 - e^{-bx})$; A_0, c — параметры, дающие распределение радиоактивности $A_0 e^{-c(x+Ut)}$; p — параметр преобразования Лапласа; erfcu — дополнительная функция погрешности

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy.$$

Предлагаемое решение модифицированной задачи:

$$T = a(x + Ut) - (A_0/Kc^2)e^{-c(xUt)} + a/2F(x, t) + T_0C(x, t) + \\ + T_0/2H(x, t; b) - (A_0/2Kc^2)H(x, t; c) + (A_0/2Kc^2)I(x, t),$$

где

$$F(x, t) = (x - Ut)e^{-Ux/\alpha} \operatorname{erfc} \frac{x - Ut}{\sqrt{4\alpha t}} - (x + Ut) \operatorname{erfc} \frac{x + Ut}{\sqrt{4\alpha t}};$$

$$G(x, t) = 1 - 1/2 \left[e^{-Ux/\alpha} \operatorname{erfc} \frac{x - Ut}{\sqrt{4\alpha t}} + \operatorname{erfc} \frac{x + Ut}{\sqrt{4\alpha t}} \right];$$

$$H(x, t; b) = e^{(\alpha b - U)bt} \left[e^{(b - U/\alpha)x} \operatorname{erfc} \frac{2\alpha bt + x - Ut}{\sqrt{4\alpha t}} - \right. \\ \left. - e^{-bx} \operatorname{erfc} \frac{2\alpha bt - x - Ut}{\sqrt{4\alpha t}} \right];$$

$$I(x, t) = e^{-U(ct + x/2\alpha)} \left[e^{-i\sqrt{Uc/\alpha - U^2/4\alpha^2}x} \operatorname{erfc} \frac{x - i\sqrt{4\alpha Uc - U^2t}}{\sqrt{4\alpha t}} + \right. \\ \left. + e^{i\sqrt{Uc/\alpha - U^2/4\alpha^2}x} \operatorname{erfc} \frac{x + i\sqrt{4\alpha Uc - U^2t}}{\sqrt{4\alpha t}} \right].$$

$H(x, t; c) = H(x, t; b)$, но с заменой b на c по всему выражению. $I(x, t)$ содержит два члена, представляющих собой сопряженные комплексные величины. Их сумма поэтому является действительной величиной. Фактически единственной новой чертой усовершенствованной модели является введение функции погрешностей с аргументом в виде комплексного переменного. Это последнее интенсивно разрабатывается в последние годы [1].

М. ДЕЛАЛУА

Геохронология офиолитов

1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Было бы полезно вначале точно определить термин офиолиты, так как его значение с течением времени изменялось. Хотя он употреблялся еще Броньяром, Фуке, Мишель-Леви и Дана, начать следует с концепции, введенной в употребление в 1927 г. Штейнманном, который под офиолитами понимал ассоциацию перидотитов, габбро, диабазов и спилитов; наличие связи между этими различными типами пород и привело к употреблению термина офиолиты, используемому скорее в описательном, чем генетическом смысле. Пенроузская конференция 1972 г. предложила более узкое определение, которое, к сожалению, не стало общепринятым.

Участниками Пенроузской конференции офиолиты определяются как особая ассоциация основных и ультраосновных по-

род; это вовсе не название породы или однородного набора пород. В полной офиолитовой ассоциации присутствуют следующие типы пород: в основании — комплекс ультраосновных пород (гарцбургиты, лерцолиты или дуниты), обычно проявляющих метаморфическую деформационную структуру, иногда серпентизированных; вышележащий габброидный комплекс, с перидотитами и пироксенитами, имеющими аккумулятивное сложение, перекрытый комплексом параллельных даек основного состава, за которым следует комплекс основных вулкани-тов, обычно подушечных. Широко распространена концепция, по которой офиолиты представляют океаническую кору.

2. ЗНАЧЕНИЕ ОФИОЛИТОВ

С широким развитием концепции тектоники плит, решающую роль в которой играет океаническое дно, стало очевидно, что офиолиты могут предоставить важную информацию для палинспастических реконструкций. Особый интерес представляют офиолиты Средиземноморского региона, где они выступают в таких крупных массивах как Троодос, Вуринос, Кызыл-Даг, Оман и во многих других местах; а также офиолиты Альпийского региона, где они более или менее трансформированы, как, например, у перевалов Мон-Женевр, Коль-де-Жет, в окрестностях Церматта и в долине Версуа.

С офиолитами связано много проблем. Кроме вопросов, устанавливающих связь с их пространственными соотношениями, способом внедрения и океанической корой, проблема возраста офиолитов также имеет большое значение.

В Альпах, например, офиолиты можно разделить на две основные группы. Офиолиты I типа не претерпели видимых деформаций или метаморфизма, и их эруптивное происхождение очевидно. Они образуют сравнительно небольшие тела в некоторых районах: в Бернских и Пеннинских Альпах, на Корсике, а также на севере Апеннин. Большинство исследователей, однако, считает, что офиолиты I типа метаморфизованы в условиях пумпеллит-пренитовой или пумпеллит-актинолитовой фаций. Другие офиолитовые массивы, большого размера, располагаются в собственно Пеннинской зоне. Во время альпийского регионального метаморфизма эти породы были деформированы и перекристаллизованы в такой степени, что в большинстве случаев нельзя распознать характер первичных пород. Эти офиолиты, или офиолиты II типа, встречаются в районах Вале, Аоста, Тессина, Грайских Альпах и Убая.

3. ВОЗРАСТ ОФИОЛИТОВ

По ряду причин, раскрываемых ниже, возраст офиолитов Альп и других мест точно не установлен. Датирование, будь то стратиграфическое или радиометрическое, сталкивается с боль-

шими трудностями и не пробуждает энтузиазма у исследователей. В отношении стратиграфии трудности возникают частично из-за однообразия включенных в ассоциацию осадочных образований, а частью из-за отсутствия, как правило, нормальных контактов, которые имеют здесь тектонический или олистостромовый характер. Что касается геохронологии, то особенности петрохимии основных и ультраосновных пород позволяют использовать только К-Аг метод, или его разновидность ^{40}Ar - ^{36}Ar метод. Однако имеются трудности и в использовании этих двух методов, возникающие из-за низкого содержания калия в породах, вероятности получения низких значений возраста вследствие влияния метаморфизма и опасности получения высоких значений возраста вследствие возможного присутствия избыточного аргона.

Здесь следует поставить вопрос: можно ли радиометрическими методами успешно датировать офиолиты? Геохимические и петрографические особенности офиолитовых пород налагают ряд существенных ограничений. В особенности это касается величины содержания калия, а также размера зерен.

3.1. Проблема калия

В К-Аг методе используется радиоактивное превращение ^{40}K в ^{40}Ar , причем доля ^{40}K в природном калии составляет около 0,001 %. Это позволяет применять К-Аг метод в основном к породам или минералам, относительно богатым калием, чего в случае офиолитов мы не можем. В кислых породах содержание калия высокое, но при переходе к основным и ультраосновным породам оно все более и более снижается. Минералы, богатые калием (например, биотит и мусковит), почти никогда не встречаются в офиолитах в таком количестве, чтобы их можно было выделить из породы. Единственным исключением является биотитовый перидотит Финеро. Содержание калия в мафических минералах офиолитов (амфиболах и пироксенах) лишь изредка превышает 1 %. Полевые шпаты, которые содержат больше калия, не подходят для датирования К-Аг методом по ряду причин, которых мы здесь не будем касаться.

Очевидно, что при определении калия необходимо соблюдать строжайшие предосторожности. Если в образцах содержится более 0,2 % К, стандартное отклонение при применении обычной методики составляет примерно 3 %; при более низком содержании калия анализ должен вестись на масс-спектрометре методом изотопного разбавления.

Значения возраста, полученные по низкокалийным минералам, обычно содержат большие погрешности. Аналитические погрешности могут возрастать от загрязнения; даже незначительное загрязнение может существенно повлиять на значение возраста. Наибольшие погрешности связаны с определением радиогенного ^{40}Ar ($^{40}\text{Ar}^*$).

В первом приближении $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_t - a_{36}^{40} \cdot ^{36}\text{Ar}_t$, где a_{36}^{40} — изотопное $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в атмосфере, $^{40}\text{Ar}_t$ и $^{36}\text{Ar}_t$ — измеренные концентрации изотопов.

Погрешности определения $^{40}\text{Ar}_t$ и $^{36}\text{Ar}_t$ носят постоянный характер, как и абсолютная погрешность определения $^{40}\text{Ar}^*$. Однако относительная погрешность возрастает по мере уменьшения содержания $^{40}\text{Ar}^*$. Тем самым, значения возраста, измеренные по низкокалийвым образцам, не очень точны. Большей точности можно достичь, добиваясь тщательного исполнения аналитических условий (в частности, используя цифровой вольтметр и обработку данных на компьютере) и увеличивая число измерений.

Другой источник значительных погрешностей исходит из допущения, что a_{36}^{40} ($\approx 295,5$) является постоянной величиной, так как в период своей геологической истории образцы, возможно, захватывали аргон, имеющий $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, отличное от такового в атмосфере. Чтобы получить действительный возраст, было бы необходимо различать атмосферный аргон и захваченный аргон, но это, естественно, невозможно, так как $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в захваченном аргоне неизвестно. В результате этого $^{40}\text{Ar}^*$ и возраст точно рассчитать нельзя.

Тем не менее, для оценки $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и получения возраста можно использовать графические методы. Диаграмма изотопных отношений строится в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ — $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$; экспериментальные точки по разновозрастным образцам должны оказаться на прямой линии, или изохроне. Образцы, которые захватили аргон с одним и тем же $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, имели бы различные значения возраста, рассчитанные обычным способом, но их изохронный возраст, определяемый по углу наклона, будет соответствовать их действительному возрасту, а пересечение изохроны с осью $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ даст величину $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ для захваченного аргона. Этот метод, используемый при определении возраста по породе в целом, действителен только при наличии соответствующего числа данных.

3.2. Проблема размера зерен

Многие офиолитовые породы (в частности, долериты и подушечные лавы) имеют афанитовую структуру, так что концентрация или сепарация минералов, богатых калием, с подходящими свойствами удержания аргона, трудна или невозможна. Следовательно, для датирования можно использовать только породу в целом. С габбро таких проблем нет, из него легко выделять пироксены и амфиболы.

4. ВЛИЯНИЕ МЕТАМОРФИЗМА НА ЗНАЧЕНИЕ ВОЗРАСТА

Существенно, что для офиолитов следует различать метаморфизм, проявившийся в условиях океанического дна, и метаморфизм, проявившийся во время или после внедрения офиолитов в орогенную зону. Возможно, что метаморфизм в условиях океанического дна проявлялся кратковременно после первоначального внедрения и консолидации породы, тогда как второй метаморфизм мог иметь место в любое время после внедрения. Он мог приводить к перестановке аргонных часов, если первичное $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, рассчитанное по диаграмме изотопных отношений, близко к 300. Если оно >300 , следует применить другие способы интерпретации кажущихся возрастов.

Офиолитовые породы часто спилитизированы, причем имеется несколько гипотез, объясняющих этот процесс; в частности, дискуссионным является время спилитизации. Обмен щелочей в процессе спилитизации несомненно делает недействительным допущение о замкнутости системы, являющееся основополагающим в геохронологии. Если изменения происходили во время внедрения офиолитов в океаническое дно, влияния на возраст это почти не оказало; последующие изменения были бы более значительными. Очевидно, что время закрытия системы в офиолитах с трудом поддается определению.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Правильно будет сказать, что геохронология офиолитов остается проблемой, с трудом поддающейся решению, чему в равной степени содействуют неопределенности, возникающие и в процессе анализа, и в процессе интерпретации результатов. При отсутствии значительного числа индивидуальных значений возраста по одному и тому же офиолитовому массиву, или из одного региона, к получающимся результатам следует подходить осторожно.

ДЖ. О'НЕЙЛ

Геохимия стабильных изотопов в породах и минералах

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная геохимия стабильных изотопов берет начало от классической статьи Гарольда Юри, озаглавленной «Термодинамические свойства изотопов» и опубликованной в 1947 г. Для нескольких легких элементов проф. Юри рассчитал коэф-

фициенты изотопного фракционирования между представляющими геохимический интерес фазами и, ссылаясь на мнение проф. П. Ниггли из Цюриха, предположил, что палеотемпературы древних океанов можно определить, анализируя изотопный состав кислорода в карбонатных раковинах. За несколько лет исследовательская группа, собранная проф. Юри в Чикагском университете, преуспела в повышении на порядок точности масс-спектрометрических определений изотопных отношений и в установлении палеотемпературной шкалы по изотопам кислорода. Чикагская группа изучала вариации изотопов кислорода в породах, минералах и в природных водах, вариации изотопов углерода в природе и вариации изотопов водорода в природных водах, а также в породах и минералах. Первые исследования вариаций изотопов серы в природе были проведены профессорами Г. Тодом в Канаде и М. Трофимовым в Советском Союзе. К концу 50-х гг. группа проф. С. Эпштейна в Калтехе* показала, что фракционирование изотопов кислорода между сосуществующими минералами в породах с повышенной температурой было действительно достаточно большим для того, чтобы оказаться полезным в геотермометрии и предоставить обширную почву для исследований в области геохимии.

На сегодняшний день в мире имеется свыше 100 лабораторий, в которых ведется анализ стабильных изотопов в горных породах, минералах и флюидах. Современная методика уже позволяет проводить анализ стабильных изотопов практически в любых веществах для таких элементов, как H, C, N, O, Si и S. Получаемые данные применяются в двух главных направлениях наук о Земле: во-первых, в геотермометрии и, во-вторых, в изучении изотопов как природных меток происхождения пород. Второе направление приобретает в последние годы все большее значение.

2. ТЕРМИНОЛОГИЯ

2.1. Величина δ

Для решения большинства геохимических задач достаточно знания разности абсолютных значений изотопных отношений для двух веществ. К тому же значение разности можно измерить намного точнее, чем абсолютные значения отношений. Вследствие этого для характеристики относительного содержания стабильных изотопов используется функция относительной разности — величина δ . Если известно абсолютное значение изотопного отношения в стандарте, то абсолютную величину изотопного отношения в любом образце можно легко рассчитать, зная присущую ему величину δ .

* Калифорнийский технологический институт.

Значение δ определяется следующим образом:

$$\delta_x = \left(\frac{R_x - R_{ст}}{R_{ст}} \right) \cdot 10^3,$$

где $R_x = (D/H)_x$, $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_x$, $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_x$, $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_x$ и т. д. Заметим, что R всегда пишется в виде отношения тяжелого (малораспространенного) изотопа к легкому. Далее, величина δ представляет собой относительную разность изотопных отношений в образце и в стандарте, выраженную в частях на тысячу, или в промилле. В образце, имеющем $\delta^{18}\text{O} = 10,0$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ по сравнению со стандартом выше на 10 ‰, или 1 ‰. Значение δ является величиной, непосредственно измеряемой на масс-спектрометре. На современных масс-спектрометрах можно измерить величину δ с точностью лучшей $\pm 0,5$ ‰ для водорода и лучшей $\pm 0,05$ ‰ — для других легких элементов.

2.2. Коэффициент фракционирования α

Коэффициент изотопного фракционирования между двумя веществами А и Б определяется как $\alpha_{А-Б} = R_A/R_B$. Выражая В через δ , получим:

$$\alpha_{А-Б} = \frac{1 + \delta_A/1000}{1 + \delta_B/1000} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B}.$$

При произвольном распределении изотопов по всем возможным положениям в образцах А и Б коэффициент фракционирования связан с константой равновесия K в реакциях изотопного обмена следующим образом: $\alpha = K^{1/n}$, где n — число атомов, вступивших в реакцию обмена. Реакции изотопного обмена для простоты обычно пишут для случая с обменом только одного атома. Например, реакция обмена изотопов кислорода между CO_2 и H_2O будет иметь вид:



Константа равновесия для этой реакции

$$K = (\text{C}^{18}\text{O}_2)^{1/2} \cdot (\text{H}_2^{16}\text{O}) / (\text{C}^{16}\text{O}_2)^{1/2} \cdot (\text{H}_2^{18}\text{O}),$$

как и любая константа равновесия, является функцией температуры. На этом основано использование фракционирования стабильных изотопов в геологической термометрии.

Константа равновесия для вышеприведенной реакции фактически эквивалентна коэффициенту фракционирования между CO_2 и H_2O :

$$K = \alpha (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Величины α , как правило, очень близки к единице и имеют вид $1,00X$; изотопное фракционирование обычно оценивается в значениях X ‰. Например, коэффициент фракционирования изотопов серы между ZnS и PbS равен 1,0036 при 200 °С.

Можно сказать, что при 200 °С: 1) фракционирование между сфалеритом и галенитом составляет 3,6 (или 3,6‰) или 2) сфалерит обогащен ^{34}S на 3,6‰ по отношению к галениту.

2.3. $10^3 \ln \alpha$ и величина Δ

Полезным оказывается то обстоятельство, что $10^3 \ln(1,00X) \cong \cong X$. Так, в приведенном выше примере, где $\alpha = 1,0036$, $10^3 \ln \alpha = = 3,6$. Другими словами, $10^3 \ln \alpha$ — это степень фракционирования, выраженная в промилле. Эта логарифмическая функция имеет дополнительное теоретическое и экспериментальное значение. Для идеальных газов $\ln \alpha$ изменяется как $1/T^2$ и $1/T$ соответственно в верхнем и нижнем температурных пределах. Кроме того, обнаружено, что для экспериментально определенных коэффициентов фракционирования между минеральной парой или парой минерал — вода на диаграмме $10^3 \ln \alpha - 1/T^2$ получаются плавные и часто прямые линии.

Степень фракционирования, выраженная в промилле, приобретает тогда важнейшее значение в геохимии стабильных изотопов. Эта величина может быть с большой точностью аппроксимирована величиной Δ :

$$\Delta(A-B) = \delta_A - \delta_B \cong 10^3 \ln \alpha_{A-B},$$

т. е. простым вычитанием значений δ можно получить превосходящую аппроксимацию степени фракционирования в промиллях, причем в пределах аналитической погрешности значений Δ и δ , которая не превышает 10.

3. СТАНДАРТЫ

3.1. Кислород

Для описания вариаций изотопных отношений кислорода применяются два международных эталонных стандарта: PDB и SMOW. Стандарт PDB обычно используется только при изучении палеотемператур океана в том случае, когда анализируется CaCO_3 из ископаемых раковин. Ростр белемнита из формации Пиди в Северной Каролине и послужил рабочим стандартом в лаборатории Чикагского университета во время разработки палеотемпературной шкалы по изотопам кислорода. Первоначальный запас этого стандарта давно исчерпан. Однако были разработаны многочисленные вторичные стандарты, которые и распространены среди работающих в данном направлении.

Стандарт SMOW (стандартная усредненная океаническая вода) первоначально представлял собой пробу гипотетической воды с изотопными отношениями кислорода и водорода, аналогичными изотопным отношениям в средней пробе океанической воды. Она была аттестована Крейгом через эталонную воду

NBS-1 Национального Бюро Стандартов (NBS) следующим образом:

$$(^{180}/^{160})_{\text{SMOW}} = 1,008 (^{180}/^{160})_{\text{NBS-1}}.$$

После такого определения были приготовлены большие количества двух стандартов воды, названных V-SMOW (Венская SMOW) и SLAP (стандартный легкий антарктический осадок), и распространены Международным агентством по атомной энергии (IAEA) в Вене. В сентябре 1976 г. на встрече в IAEA группа геохимиков — специалистов по стабильным изотопам установила шкалу δ^{180} , фиксируемую значениями 0,00 и —55,50 для V-SMOW и SLAP соответственно. В настоящее время приготавливаются твердые стандарты с рекомендованными значениями δ^{180} .

Чтобы связать значения δ^{180} кальцита по шкалам PDB и SMOW используются следующие выражения:

$$\delta^{180}_{\text{SMOW}} = 1,03086\delta^{180}_{\text{PDB}} + 30,86;$$

$$\delta^{180}_{\text{PDB}} = 0,97006\delta^{180}_{\text{SMOW}} - 29,94.$$

3.2. Водород

Стандарт SMOW используется также для описания изотопного состава водорода и первоначально определялся через образец NBS-1:

$$(D/H)_{\text{SMOW}} = 1,050 (D/H)_{\text{NBS-1}}.$$

Как и в случае изотопов кислорода, установлена новая шкала со значениями δD по V-SMOW и SLAP соответственно 0,00 и —428,0. В настоящее время приготавливаются твердые стандарты с рекомендованными по этой шкале значениями δD . Стандарт воды оз. Мичиган, ранее употреблявшийся в литературе США, составляет —42,4 по шкале SMOW. Многие данные по дейтерию ранее в литературе приводились в процентах, но сейчас практически все дают отклонения в промилле.

3.3. Углерод

В качестве стандарта для выражения изотопного состава углерода обычно используется карбонат PDB. Иногда применяется NBS-20 (известный Соленхофен) и NBS-21 спектрографический углерод, имеющие по шкале PDB значения соответственно —1,06 и —28,10. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в сообщениях из лабораторий СССР обычно даются в процентах, хотя ряд авторов в последнее время стал выражать эту величину в промилле.

3.4. Сера

Троилит из метеорита Каньон-Дьябло является международным стандартом, используемым для определения величины $\delta^{34}\text{S}$.

4. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Развитие методики воспроизводимого химического выделения является решающим аспектом в геохимии стабильных изотопов. Как правило, необходимы методы, применение которых обеспечивает практически полный выход продуктов реакции, так как изотопное фракционирование, сопровождающее незавершенные реакции, может привести к серьезным аналитическим погрешностям. Для проведения анализа требуется всего около 5—15 мг вещества, за исключением анализа дейтерия в водных минералах, для которого обычно требуется 50—100 мг. Для масс-спектрометрического анализа элементы переводятся в газообразное состояние: водород H_2 ; углерод CO_2 ; кислород CO_2 , O_2 ; кремний SiF_4 ; сера SO_2 , SF_6 .

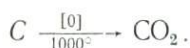
Ниже будет приведено только краткое описание наиболее широко распространенных методик выделения.

4.1. Водород

Водные минералы. Минерал, или порода в целом дегазируется в течение нескольких часов при $150^\circ C$ в условиях вакуума для удаления адсорбционной воды. Затем разлагается при высокой температуре с образованием H_2 и H_2O . Обычно H_2 окисляется с помощью CuO при $500^\circ C$ и затем вся вода реагирует с металлическим U при $800^\circ C$, образуя H_2 .

4.2. Углерод

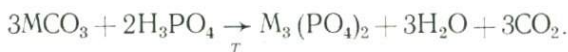
Графит или алмаз. Углерод окисляется непосредственно до CO_2 с помощью CuO или O_2 при $1000^\circ C$:



Для органических веществ используется также метод простого сжигания.

Карбонаты. При высокотемпературном разложении обычно образуется CO_2 при очень хорошем выходе и с хорошей изотопной воспроизводимостью, если удастся избежать образования CO , $XCO_3 \xrightarrow{\Delta} XO + CO$.

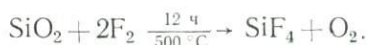
Чаще всего на карбонаты действуют безводной H_3PO_4 при $25^\circ C$. Родохрозит, сидерит, доломит и магнезит при $25^\circ C$ реагируют медленно или вообще не реагируют, так что для них обычно применяют температуры $50^\circ C$ или выше:



4.3. Кислород

Карбонаты. Вышеприведенная реакция со 100 %-й H_3PO_4 применяется при строго определенных условиях, так как только $\frac{2}{3}$ кислорода выделяется в виде CO_2 . Обычно реакция проходит при 25°C , но для слабо реагирующих карбонатов температура часто повышается до 50°C или выше.

Силикаты и оксиды. Для высвобождения O_2 из силикатов и оксидов обычно используют реакции с различными фторирующими реагентами (F_2 , VrF_5 , VrF_3 , XeF_2 , CoF_3) в никелевых сосудах:



Высвобожденный O_2 для масс-спектрометрического анализа обычно переводится в CO_2 , хотя в некоторых лабораториях делаются измерения из O_2 . Для выделения кислорода используется также восстановление углеродом, но когда восстановление подвергаются минералы, богатые щелочами, иногда получаются ложные результаты:



CO переводится в CO_2 на активированном никеле или методом сброса температуры.

Вода. Когда для анализа имеются миллилитры воды, анализ обычно производится по CO_2 , который уравновешен с водой при 25°C . При количестве воды, измеряемом микролитрами, необходимо фторирование или восстановление углеродом.

Сульфаты. Сульфат переводится в форму BaSO_4 и восстанавливается графитом при 1000°C , образуя при этом смесь CO_2 и CO в $\sim 4:1$ или более высоком. Затем CO переводится в CO_2 и газы соединяются.

4.4. Сера

Сульфиды и сера. Эти вещества растираются с SiO_2 в однородную смесь, которая нагревается при 1000°C в течение 10 мин с образованием SO_2 при очень хорошем выходе газа. По этой простой методике анализируются и образцы породы. Когда для измерения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ используется SO_2 , должны быть введены поправки на вариации $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ газа. Этой проблемы можно избежать, если содержащее серу вещество перевести в SF_6 реакцией с фторирующим реагентом. Очень хорошие результаты получаются, если сначала перевести серу в Ag_2S , а затем выделять серу одним из описанных способов.

5. ИЗУЧЕНИЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР

Установление палеотемпературной шкалы по изотопам кислорода остается одним из действительно выдающихся достижений в современной науке о Земле. По шкале Эпштейна и др., разработанной в 1953 г.,

$$t(^{\circ}\text{C}) = 16,5 - 4,3(\delta_c - \delta_w) + 0,14(\delta_c - \delta_w)^2,$$

где δ_c — значение $\delta^{18}\text{O}$ для CO_2 , высвобожденного из CaCO_3 реакцией с H_3PO_4 при 25°C ; δ_w — значение $\delta^{18}\text{O}$ для CO_2 , находящегося в равновесии с водой при 25°C . Выражение независимо от использованного стандарта, хотя, если принять $\delta^{18}\text{O}$ для воды равным нулю, выражение сохраняет силу только тогда, когда вычислено относительно стандарта PDB. Температурный коэффициент фракционирования $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ в диапазоне температур, представляющем интерес, составляет примерно $0,2\text{‰/град}$. Это означает, что палеотемпературы древних океанов теоретически можно было бы определить с точностью, лучшей $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

В работе по палеотемпературам, определяемым по ^{18}O , должны быть рассмотрены четыре основных вопроса.

1. Отлагался ли CaCO_3 в кислородноизотопном равновесии с океанической водой?

2. Каков был изотопный состав кислорода в океане в то время?

3. Сохранилась ли первичная изотопная система кислорода?

4. Каковы соотношения между изотопными температурами и климатом?

Многие организмы осаждали CaCO_3 в изотопном равновесии с океанической водой, но изотопный состав раковин некоторых организмов контролируется кинетическими факторами, связанными с процессами метаболизма. Тщательным изучением современных видов с известными условиями обитания и сравнением их с древними видами эта проблема может быть вполне успешно решена. При изучении палеотемператур кайнозоя часто используют моллюски и фораминиферы. Знание же изотопного состава воды, из которой отлагался материал раковины, остается основной проблемой. Для воды всегда должно быть принято какое-то значение δ . Разница на 1‰ в солёности океанической воды может привести к погрешности в 1°C , а в отношении оценки изменений изотопного состава океана в течение ледниковых периодов (между $0,8$ и $1,3\text{‰}$) среди работающих в этой области согласия нет. Проблему, связанную с водой, можно было бы устранить, если бы была уверенность, что другие фазы, сосуществующие с CaCO_3 , образовывались в изотопном равновесии с водой океана. Температуру можно было бы тогда рассчитать исходя из фракционирования изотопов кислорода между карбонатом и другими фазами. Кремнезем и фосфат встречаются редко, и предварительное

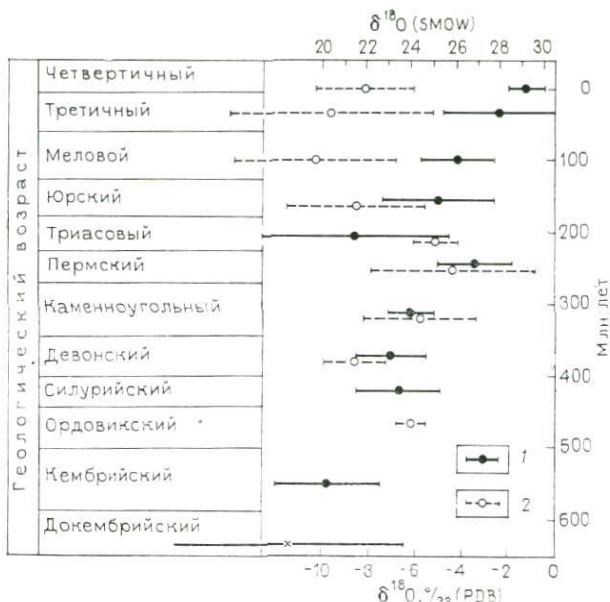


Рис. 1. Изменение во времени значений $\delta^{18}\text{O}$ для морских и пресноводных известняков [3].

Известняки: 1 — морские; 2 — пресноводные

исследование минералов показывает, что проблема этим путем не будет решена. Что касается сохранности первичных изотопных соотношений, то было замечено, что содержание ^{18}O в морских известняках уменьшается с увеличением возраста (рис. 1), это обычно приписывается изотопному обмену между известняками и грунтовыми водами. Изучение природных и лабораторных систем показывает, однако, что скорость обмена между CaCO_3 и водой крайне низка при низких температурах, особенно если карбонат грубозернистый. К тому же некоторые аргументы указывают на то, что в древних океанах действительно содержалось больше легких изотопов, чем в современных. Обычно принимается, что если карбонат представлен арагонитом, он, вероятно, удерживает свой первичный состав. Переход арагонита в кальцит, возможно, осуществлялся путем растворения и переотложения, которые могли сопровождаться изотопным обменом с местной водой. В материале раковин, когда для анализа выбираются участки вкост направлении роста, часто улавливают сезонные изменения. Сохранение сезонных изменений является превосходным критерием сохранности ненарушенного состояния вещества с первичными изотопными соотношениями.

Выяснение климатических изменений, которые происходили в течение позднего мезозоя и кайнозоя, очень продвинулось за

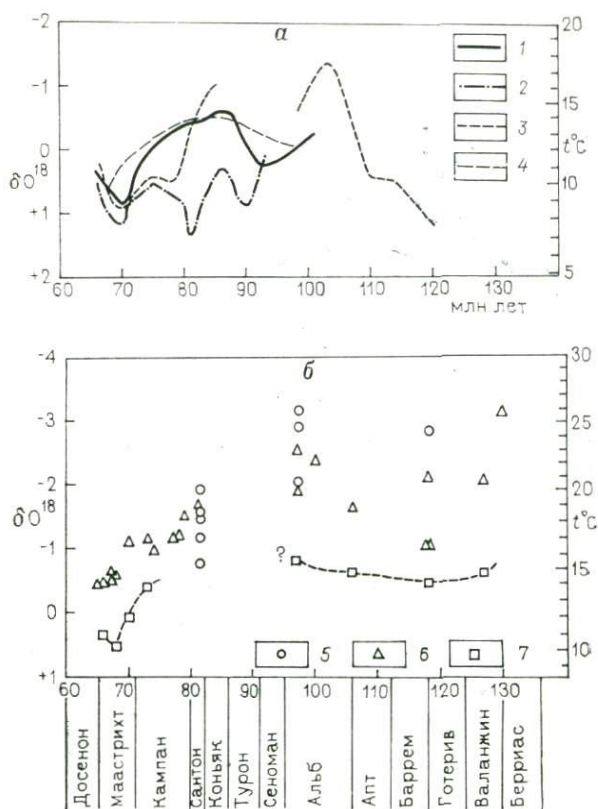


Рис. 2. Кривые изменения палеотемператур в меловой период.

Составлены С. Савиним по опубликованным изотопным анализам белемнитов. Каждая кривая проведена через точки, отвечающие наибольшим значениям $\delta^{18}O$ для соответствующей серии данных (а).

Палеотемпературные данные по меловым нанофоссилиям планктонным и бентонным фораминиферам с поднятия Шатского (Дуглас и Савин, 1975 г.). Возрастание температуры в сеноманское время предполагается по единственному анализу бентонных фораминифер с поднятия Гесса, которое не показано (б).

Соотношение между шкалой $\delta^{18}O$ и температурной шкалой рассчитано для значения $\delta^{18}O$ воды 1,00 ‰ (стандарт SMOW) [9].

1 — по Лоуэнстату и Эппштейну; 2 — по Найдну и др.; 3 — по Спейту и др.; 4 — по Стивенсу и Клейтону; 5 — меловые нанофоссилии; фораминиферы; 6 — планктонные; 7 — бентонные.

последние 15 лет вследствие того, что: 1) благодаря усложненным программам глубоководного опробования стал доступным очень хороший материал; 2) при современном прогрессе в биостратиграфии стала возможной хорошая корреляция между климатическими изменениями в различных частях земного шара; 3) значительно возросло число лабораторий, оборудованных для изучения палеотемператур по изотопам кислорода.

Рис. 2 позволяет сравнить кривые палеотемператур мелового периода, рассчитанные по белемнитам, собранным в разных странах на суше, с образцами, собранными в центральной

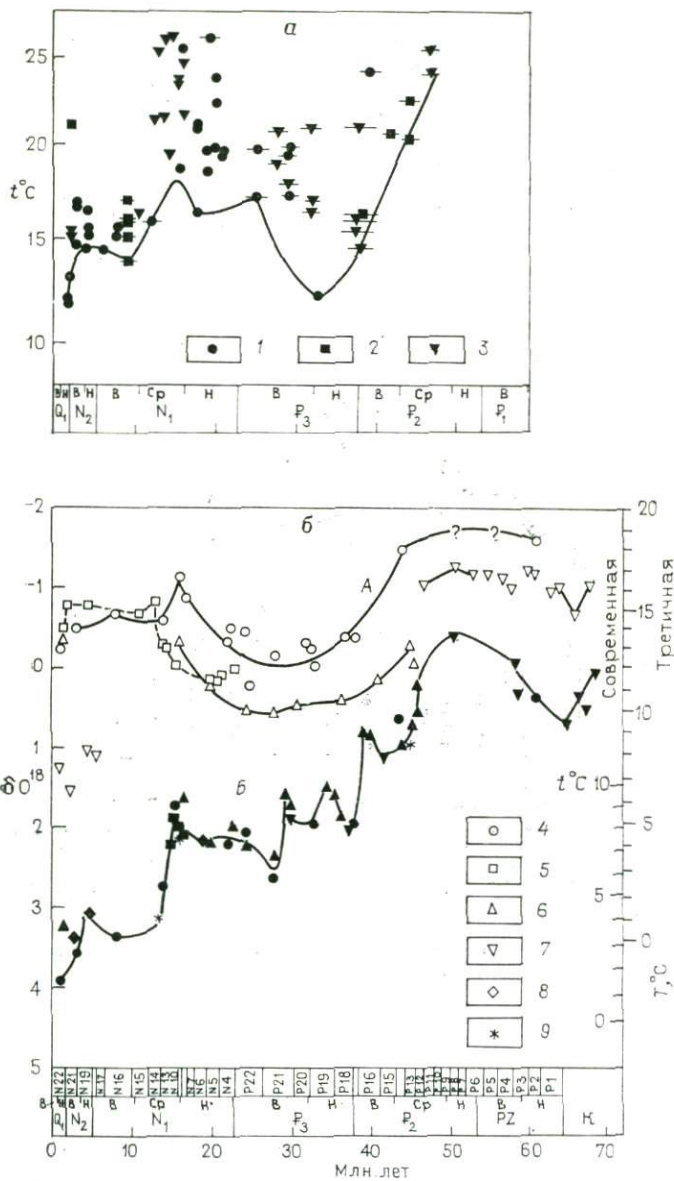


Рис. 3. а. Палеотемпературные данные для третичного периода в Новой Зеландии (Деверо, 1967 г.), нанесенные на шкалу времени (Бергрэн, ван Куверинг, 1974 г.).

Кривая проведена в основном через наиболее низкие значения температур. См. условные обозначения к рис. 3, б.

температуры и наступление теплого периода произошло в тулонском и (или) коньякском веках. Затем было общее снижение температуры до минимальных значений в раннем маастрихте. Хотя детальная история климата в позднем мелу в различных районах не определена, ясно, что если не вся, то большая часть земного шара испытала общее похолодание на 8—10 °С между альбом и концом мелового периода.

Палеотемпературные кривые по изотопам кислорода для третичного периода показаны на рис. 3 и 4. Лучшие данные получены по Тихоокеанскому бассейну. Все изотопные составы третичных бентонных фораминифер с севера и юга Тихого океана ложатся близко к единой плавной кривой, которая отражает температурную историю океанической зоны высоких широт в течение третичного периода. В целом имеет место общее понижение изотопных температур в средних и высоких широтах с начала третичного периода.

Информацию об истории палеоклиматов можно также получить с помощью анализа стабильных изотопов в натеках пещер, палеопочвах, карбонатах грунтовых вод, в древесных кольцах роста и включениях флюидов в эпitherмальных рудных залежах. Такие исследования в настоящее время активно ведутся в ряде лабораторий.

6. МАГМАТИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

Измерение состава изотопов водорода, углерода и серы оказалось полезным при исследовании определенных пород, но данные по изотопам кислорода подходят для решения большинства классических проблем петрологии магматических пород. Наличие высокой степени равновесия изотопов кислорода среди сосуществующих минералов в магматических породах вытекает из следующего: 1) имеется закономерность в относительном обогащении ^{18}O магматических минералов; 2) значения Δ в плутонических породах примерно в два раза выше, чем в экструзивных породах; 3) температуры по ^{18}O обычно согласуются с оценкой температур по другим петрологическим данным.

Сводка значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD в магматических породах и минералах из разных районов и геологических обстановок, выполненная проф. Г. Тейлором, показана на рис. 5 и 6. Все глубинные земные породы, лунные породы и обычные хондриты имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ в узких пределах примерно от 5 до 6, отвечающие обыкновенному допланетарному исходному веществу. Кроме того, эти пределы служат точкой отсчета при интерпретации изменений в составе изотопов кислорода, которыми сопровождаются различные геологические процессы.



Рис. 5. Значения $\delta^{18}O$ для магматических пород и минералов из разных районов [10].

1 — порода в целом; 2 — кварц; 3 — полевой шпат; 4 — пироксен.

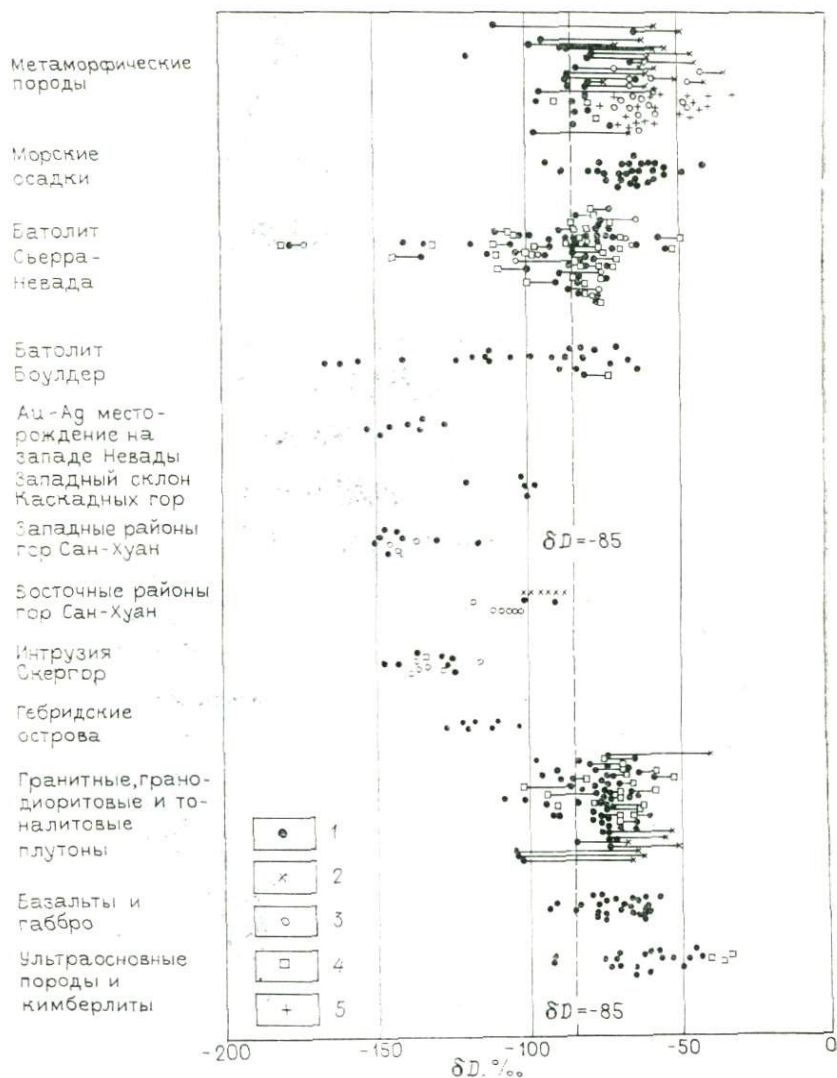


Рис. 6. Значения δD для минералов из метаморфизованных или гидротермально измененных магматических пород из разных районов.

1 — биотит или порода в целом; 2 — мусковит; 3 — хлорит или тальк; 4 — роговая обманка; 5 — антигорит.

6.1. Общие выводы из данных по ^{18}O

1. Большинство риолитовых обсидианов, особенно из океанических районов, имеют значения $\delta^{18}\text{O}$, как у базальтов, габбро, сиенитов и андезитов; это указывает на то, что они являются дифференциатами высокотемпературных ($\sim 1000^\circ\text{C}$) базальтовых или андезитовых магм и не являются переплавленной сиалической корой. Некоторые обсидианы из внутриконтинентальных районов имеют более высокие значения $\delta^{18}\text{O}$, совместимые с представлениями об ассимиляции ими богатого ^{18}O корового материала.

2. Плутонические граниты имеют более высокое содержание ^{18}O , чем их вулканические эквиваленты, главным образом из-за того что исходный для них материал содержал компонент осадочного происхождения, богатый ^{18}O , а частично из-за того что дифференциация в них, вероятно, происходила при более низкой температуре.

3. Между содержанием ^{18}O в дифференциатах, богатых SiO_2 , и химическим трендом в вулканических комплексах обычно существует корреляция. Высокие содержания ^{18}O сопровождают тренды с более низкими отношениями Fe/Mg , тогда как феррогаббровый тренд связан с обеднением ^{18}O . Это может зависеть от вариаций летучести кислорода, так как обычно раннее осаждение магнетита должно вести как к обогащению ^{18}O , так и к обеднению Fe более поздних дифференциатов.

4. Во многих магматических породах наблюдается значительное обеднение ^{18}O (и D), доказывающее, что в этих породах в больших количествах во время кристаллизации и частично во время охлаждения плутона происходил обмен с метеорными водами, богатыми легкими изотопами.

6.2. Взаимодействие воды и горной породы

Исследование взаимодействия между магматическими породами и метеорными водами проводилось главным образом проф. Г. Тейлором и его сотрудниками. Выявление и истолкование этого происходящего в больших масштабах взаимодействия имеет глубокое значение в ряде областей, включая процессы рудоотложения и геохронологии.

Данные по изотопам водорода и кислорода получены по многим гранитным батолитам различного возраста. Первичные значения δD для биотита и роговой обманки удивительно постоянны, в пределах от -50 до -85 (см. рис. 6), т. е. такие же, как для регионально-метаморфизованных пород, морских осадков, зеленокаменных пород и большинства продуктов выветривания в умеренном климате. Следовательно, первичная вода в этих «нормальных» магматических породах, вероятно, не ювенильного происхождения, а скорее всего происходит из нижней коры при ее дегидратации и (или) частичного плавления в процессе субдукции.

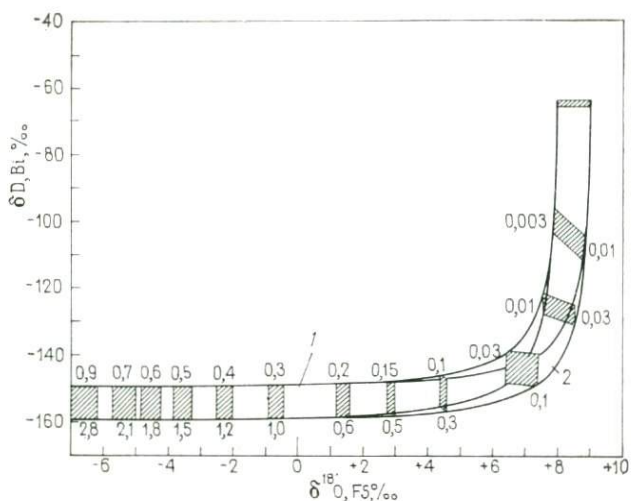


Рис. 7. Диаграмма рассчитанных значений δD (биотит) и $\delta^{18}O$ (полевой шпат) при гипотетическом метеорно-гидротермальном изменении типичного гранодиорита при изменяющихся отношениях вода/порода.

Начальные условия: первичный изотопный состав метеорной воды $\delta D = -120$; $\delta^{18}O = -16$; первичный изотопный состав гранодиорита $\delta D = -65$ (биотит); $\delta^{18}O = 8 \rightarrow 9$ (полевой шпат). Принятые параметры фракционирования: ΔD (биотит — вода) = -30 до -40 , $\Delta^{18}O$ (полевой шпат — вода) = $+2$, при $400-450^\circ C$.
Отношения вода/порода: 1 — весовые; 2 — объемные.

Гигантская система метеорно-гидротермальной конвективной циркуляции была ясно установлена в эпизоне всех батолитов, где местами достигаются очень низкие значения $\delta^{18}O$, особенно в полевых шпатах в процессе субсолидусного обмена. Некоторые гранитные плутоны в таких условиях к тому же внедрялись в виде магм с низким значением ^{18}O , возможно образованных плавлением, или ассимиляцией гидротермально измененных пород кровли. Однако отношение вода/порода обычно было настолько низким, что на обширных площадях единственным доказательством обмена метеорных вод в батолитах являются низкие (до -180) значения δD . Понижение значений δD обычно коррелируется с перестановкой K-Ar «часов». Из этого следует, что потеря аргона могла быть вызвана действием этих систем метеорно-гидротермальной циркуляции. На рис. 7 показаны рассчитанные изменения δD (для биотита) и $\delta^{18}O$ (для полевых шпатов) в зависимости от отношения вода/порода при обмене между типичными гранодиоритами и метеорными водами высоких широт. Такая L-образная форма кривой наблюдается в природных системах.

Другие исследования магматических пород, проведенные с помощью анализа стабильных изотопов, включают.

1. Открытие крайне примитивного богатого ^{16}O компонента в силикатных включениях в некоторых углеродистых хондри-

тах. Это вещество не было генерировано в нашей солнечной системе.

2. Классификацию каменных метеоритов по величине δ^{180} для пироксенов.

3. Выявление в юго-восточной Австралии гранитоидных пород S- и I-типа (иначе говоря, выявление анатексиса исходного вещества осадочного происхождения).

4. Характеристику карбонатитов как действительно магматических.

5. Для лунных пород: термометрию, происхождение водорода из солнечного ветра, аналогно содержанию 180 с содержанием в земных ультраосновных породах.

6. Рассмотрение изотопных отношений примитивных пород и баланса масс.

7. Происхождение углерода в магматических породах.

8. Взаимодействие морской воды и базальтов.

9. Использование вариаций изотопных отношений в магматических породах вдоль активных разломов в шт. Калифорния для определения размаха движений.

10. Неравновесность изотопов кислорода в ультраосновных модулях.

7. МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

Анализ стабильных изотопов в метаморфических породах и минералах может дать информацию об: 1) исходном веществе, 2) температуре образования, 3) равновесной или неравновесной природе минеральных ассоциаций, 4) источнике и направлении потока флюидов, 5) механизме минералогических реакций и 6) $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в некоторых метаморфических флюидах.

7.1. Общая характеристика

Высокометаморфизованные породы обычно имеют более низкие содержания 180 и меньшие значения Δ , чем низкометаморфизованные. Например, значения δ^{180} для гнейсов почти такие же, как для связанных с ними гранитных пород ($7-10\text{‰}$), а для низкометаморфизованных пелитовых пород значения δ^{180} обычно такие же, как для глинистых сланцев ($15-18\text{‰}$). Значения Δ^{180} (кварц — мусковит) обычно около 3 для высокометаморфизованных пород, тогда как для голубых сланцев они доходят до 5 или 6. Есть данные, что при самых высоких температурах метаморфизма часто достигается равновесие изотопов кислорода и что эти изотопные отношения сохраняются во время регрессивного остывания. Такие условия должны выполняться, чтобы температуры по изотопам кислорода имели смысл. Неравномерность стабильных изотопов также встречается, и выявление этого часто может помочь в объяснении кажущихся геохронологических или геохимических аномалий. Изотопная

неравновесность может быть выявлена или по несогласованности температур по изотопам, или по изотопным перестановкам. Что касается перестановок, то здесь имеется ряд относительного обогащения ^{18}O обычных породообразующих минералов, установленный на основе природных данных, результатов лабораторных экспериментов и теоретических соображений. Список минералов в порядке убывающей тенденции концентрировать ^{18}O выглядит следующим образом:

Кварц, доломит, ангидрит
Щелочные полевые шпаты, кальцит, арагонит
Лейцит
Мусковит, нефелин, кианит
Анортит
Глаукофан, ставролит
Лавсонит
Гранат, обычные пироксены и амфиболы
Биотит
Оливин, сфен
Хлорит
Ильменит, рутил
Магнетит, гематит
Пирохлор

Обсуждение факторов, влияющих на изотопные свойства минералов, приводится в статье О'Нейла «Стабильные изотопы в минералогии» [6].

7.2. Региональный метаморфизм

Изотопный состав кислорода сосуществующих минералов в породах из двух районов показан на рис. 8. Эспланейд-Рейндж является областью проявления классического метаморфизма типа Барроу, который в химическом и изотопном отношении «вполне благополучен». Изотопных перестановок нет; температуры по изотопам кислорода убывают с убыванием степени метаморфизма и согласуются с оценкой температур, полученной по другим данным. За исключением обр. 3, весь интервал значений $\delta^{18}\text{O}$ для кварца составляет только $\sim 0,8\text{‰}$. Анализируемые образцы, отобранные с участков, располагающихся на расстоянии до 14,5 км, представляют собой весьма различные материнские породы и характеризуются широким диапазоном содержания кварца. Эти данные позволяют предполагать, что по всему району осуществлялось свободное перемещение изотопов кислорода посредством флюидов с относительно фиксированным $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Такой обмен изотопов кислорода между повсеместно проникающим флюидом и породами во время регионального метаморфизма был постулирован для ряда районов. Значения δD для отдельных водных минералов в таком районе также отличаются однородностью.

Район Монте-Роза (см. рис. 8, б) пережил сложную полиметаморфическую историю. Это отражается в изотопных перестановках, признаках взаимодействия с грунтовыми водами и

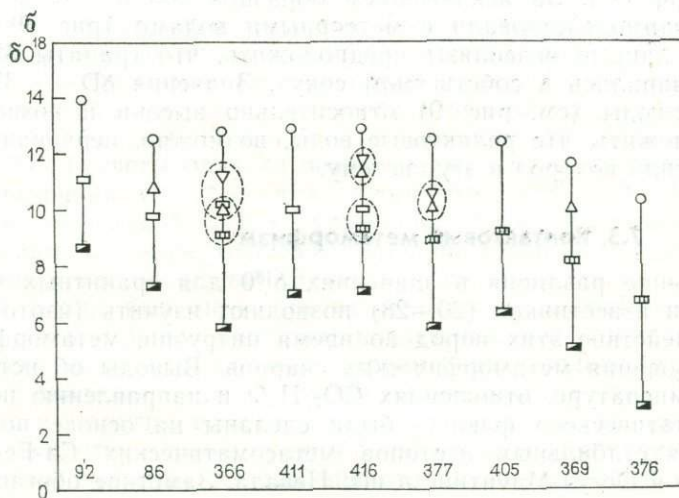
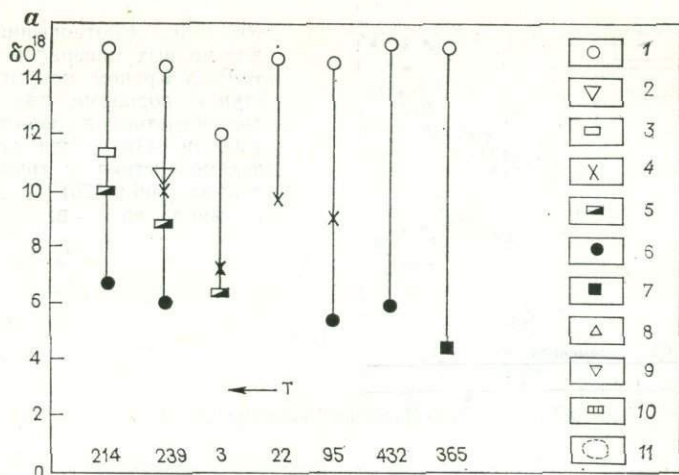


Рис. 8. Соотношение изотопов кислорода среди минералов в регионально метаморфизованных породах из Эспланейд-Рейндж, Британская Колумбия (а) [5] и из гранитов Монте-Роза, Западные Альпы (б) [2].
 1 — Q; 2 — Pg; 3 — Mu; 4 — Hbl; 5 — Bi; 6 — Il; 7 — Mt; 8 — Kf; 9 — Ab; 10 — Ph; 11 — изотопная перестановка.

других изотопных следствиях. Оптическими методами, возрастными определениями и анализом стабильных изотопов в этих породах различаются две самостоятельные минеральные ассоциации (пермская и альпийская). Из превосходной согласованности по кварцу — мусковиту и кварцу — биотиту для наименее тектонически переработанных при температуре ~ 530 °С пород

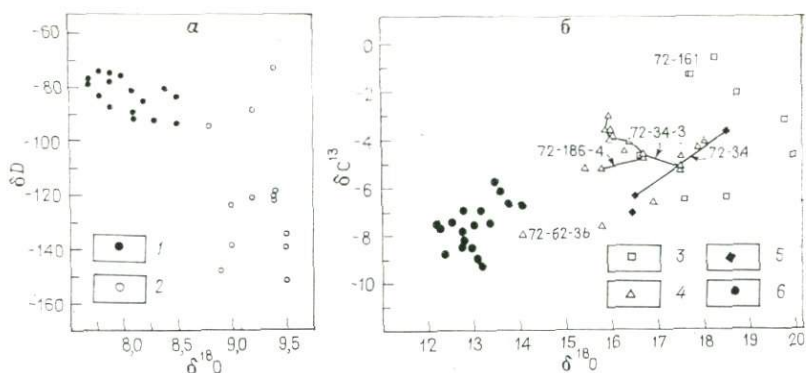


Рис. 10. Вариационные диаграммы стабильных изотопов из Осгуд-Маунтинс, шт. Невада [12].

а — $\delta D - \delta^{18}O$ для амфиболов из гранодиорита и скарна; б — $\delta^{13}C - \delta^{18}O$ для кальцита в мраморе, роговике и скарне.
 1 — гранодиорит; 2 — скарни; 3 — мрамор; 4 — известково-силикатный роговик; 5 — жильные скарны; 6 — массивные скарны.

значений $\delta^{18}O$ для скарновых амфиболов вследствие постоянства температуры и широкий диапазон значений δD , возникающий из-за того, что количество метеорной воды во флюиде изменяется. Соотношения ^{13}C и ^{18}O для различных кальцитов показаны на рис. 10, б. Хотя ^{13}C в небольшой степени удаляется при выносе CO_2 , расчеты баланса вещества указывают на магматический источник углерода для скарнового кальцита. Близкие к нулю значения $\delta^{34}S$ для сульфидов последней стадии также указывают на магматический источник серы. В аналогичном скарновом месторождении Элхорн в шт. Монтана метасоматический флюид был, по-видимому, целиком магматического происхождения, причем признаки вовлечения метеорных вод существуют лишь в некоторых серпентинах последней стадии. Эпидот оказался очень полезным минералом и в этих исследованиях, и в других, вследствие того что величина ΔD (эпидот — вода), вероятно, близка нулю в большом диапазоне температур, и поэтому значения δD для эпидота служат хорошей оценкой величины δD и воды.

7.4. Низкотемпературный метаморфизм

Исследование глубокого диагенеза и низкотемпературного метаморфизма можно проводить с помощью анализа $\delta^{18}O$. Массовый обмен изотопов кислорода может происходить при относительно низких температурах (200—300 °C) в породах, которые литологически выглядят обычными глинистыми сланцами и карбонатами. Отношения $^{18}O/^{16}O$ в сосуществующих кварце и иллите таких пород можно использовать для определения температур при метаморфизме погружения.

Широко применяется метод стабильных изотопов к исследованию процессов серпентинизации. Содержание D в альпийских

хризотиле и лизардите хорошо коррелируется с широтой местности, что говорит об их образовании под действием грунтовых вод. Большие значения $\Delta^{18}\text{O}$ (серпентин — магнетит) и $\delta^{18}\text{O}$ современных серпентинизирующих флюидов позволяют предположить очень низкие температуры, величина которых доходит до значения температуры на поверхности. Изотопные температуры для антигоритовой серпентинизации всегда выше (200—400 °С). Уровень D — ^{18}O в океанических серпентинах отличается от такового же уровня в офиолитовых серпентинах, что свидетельствует о различных типах воды, участвовавшей в их образовании.

Анализы изотопов кислорода в глаукофансодержащих породах показывают, что они образовались в большом диапазоне температур (200—550 °С). Голубосланцевые породы можно подразделить на породы лавсонит-арагонитовой фации и более высокотемпературной эпидот-рутиловой фации.

8. ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Аутигенные минералы и продукты химического выветривания, образующиеся при низких температурах в присутствии больших количеств воды, с одной стороны, относительно богаты ^{18}O , так как значения $\Delta^{18}\text{O}$ (минерал — вода) при низких температурах очень большие (20—40 ‰). С другой стороны, неизменные обломочные минералы могут содержать относительно мало ^{18}O , если они образовались в магматических породах. Таким образом, значения $\delta^{18}\text{O}$ для осадочных пород охватывают большой интервал примерно от 10 (некоторые песчаники) до 35 (кремнистые породы). Океанические осадки богаче ^{18}O , чем континентальные продукты выветривания, потому что океанические воды богаче ^{18}O , чем грунтовые, и, кроме того, температуры образования пород в океане часто более низкие. Температура — основной фактор, связанный с высокими в целом содержаниями ^{18}O в осадочных породах. Из вышеизложенного ясно, что анализ изотопов кислорода дает превосходный способ различать осадки обломочного и аутигенного происхождения. К тому же, как мы видели ранее, компоненты осадочного происхождения в гранитном расплаве легко выявляются по высоким значениям $\delta^{18}\text{O}$.

Метод изучения стабильных изотопов широко применялся к исследованию процесса доломитизации. Из того что значения $\delta^{18}\text{O}$ (доломит — кальцит) составляют 2—4 и для гидротермальных отложений, и по данным лабораторных экспериментов, делается вывод, что коэффициент фракционирования должен иметь величину 6—7 при температурах, которые существуют для процесса седиментации. Такое большое значение коэффициента определяется по данным измерений воды и современных озерных доломитов в шт. Калифорния. Однако анализ изотопов кислорода сосуществующих доломита и кальцита в осадочных породах обнаруживает значения $\Delta^{18}\text{O}$, очень близкие к нулевым. Одно из дискуссионных объяснений этих данных заключается

в том, что доломит образуется из исходной породы — CaCO_3 путем замещения Ca^{2+} на Mg^{2+} в твердом состоянии без нарушения связей С—О.

Силикаты натрия магадит и кенъит являются химически осажденными минералами — предшественниками некоторых кремнистых пород. Химическая сущность такого превращения для магадита иллюстрируется следующей реакцией:



Анализ изотопов кислорода был применен, чтобы различать следующие возможные механизмы протекания этих реакций: 1) просачивающиеся грунтовые воды выщелачивают натрий из породы-предшественника, образуя аморфный кремнезем, который со временем превращается в кварц; 2) порода-предшественник непосредственно превращается в кварц в растворе с умеренным или большим содержанием солей, низким a_{SiO_2} и большим рН. Рассолы, которые предполагаются по второму варианту, значительно обогащены ^{18}O по отношению к нормальным грунтовым водам. Такие кремнистые породы из Восточной Африки имеют широко варьирующие значения $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 11), но относительно обогащены ^{18}O . Величина $\delta^{18}\text{O}$ хорошо коррелируется с соленостью озер, которая была выявлена по геологическим данным. Данные позволяют предположить, что породы-предшественники были трансформированы в кремнистые породы во флюидах с широко изменяющейся соленостью и $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$, и показывают, что большая часть этой кремнистой породы была образована из породы-предшественника в озерной воде, поглощенной во время отложения.

На диаграмме $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ (рис. 12) экспериментальные точки по минералам осадочных глин ложатся на линии, параллельные линии метеорной воды. Данные для каолина по большому числу географических мест почти не дают разброса, из чего следует, что каолин образуется в условиях равновесия с местными грунтовыми водами в довольно узком диапазоне температур. Многие данные позволяют предполагать, что глинистые минералы сохраняют после образования свои первичные изотопные отношения, и это позволяет использовать изотопные отношения палеопочв в качестве индикатора климата. На рис. 12 линия метеорной воды и линии каолинита и монтмориллонита

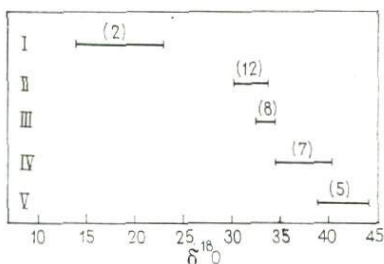


Рис. 11. Сравнение значений $\delta^{18}\text{O}$ для кремнистых пород из различных источников, показывающее явно выраженное обогащение ^{18}O пород Восточно-Африканских соленых озер и корреляцию между соленостью и содержанием ^{18}O [6].

Образования: I — пресноводные; II — современные морские; озерные; III — низкой солености; IV — умеренной солености; V — высокой солености.

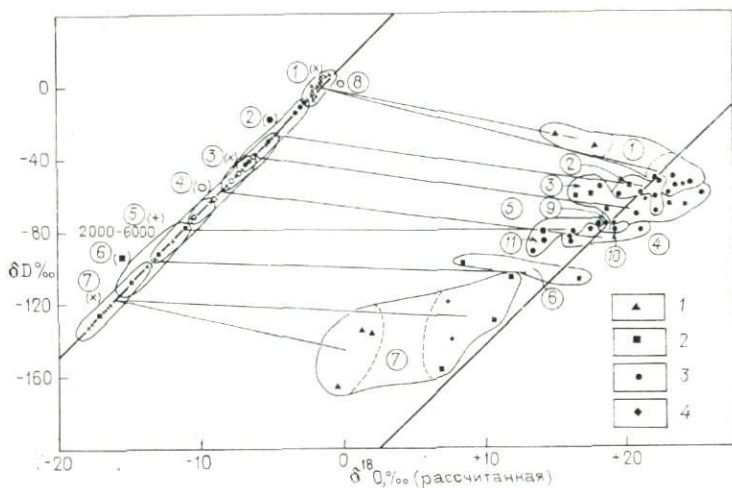


Рис. 12. Диаграмма δD — $\delta^{18}O$ для глинистых минералов и гидроксидов из четвертичных почвенных горизонтов США [4].

1 — гибсит или аморфные гидроксиды Al-Si-Fe; 2 — монтмориллонит; 3 — каолинит; 4 — смесь каолина и монтмориллонита.
 Цифры в кружках: 1 — Гавайи; 2 — юг Соединенных Штатов; 3 — прибрежные районы шт. Калифорния; 4 — прибрежные районы шт. Орегон; 5 — западные районы гор Сьерра-Невада; 6 — Колорадо; 7 — Айдахо и Монтана; 8 — SMOW; 9 — Миссури; 10 — Нью-Мексико; 11 — шт. Калифорния.

показаны вместе с экспериментальными точками по глинистым минералам и гидроксидам из четвертичных почв США. Корреляция между изотопными данными для этих минералов и соответствующими современными водами очень хорошая.

Анализ изотопов кислорода позволил доказать существование катастрофических климатических перемен в Восточной Африке в течение плейстоцена. В окрестностях оз. Туркана 1,8—2,0 млн. лет назад произошло сильное возрастание значений $\delta^{18}O$ для карбонатов почв и грунтовых вод (рис. 13). Отсюда следует, что климат до этого времени был значительно более влажным и что метеорные воды содержали на 2—4 ‰ ^{18}O меньше, чем в среднем содержит современная дождевая вода. Количество осадков начиная с этого времени сильно упало. В отдельных районах изотопные составы карбонатов грунтовых вод могут оказать помощь в реконструкции палеоклиматических условий, но до сих пор они используются недостаточно.

9. РУДНЫЕ ЗАЛЕЖИ

В последние годы методы стабильных изотопов энергично привлекаются к решению проблем геологии полезных ископаемых. Результаты этих исследований наложили строгие ограничения на модели рудообразования и потребовали модификации многих прежних концепций. Особый интерес представила воз-

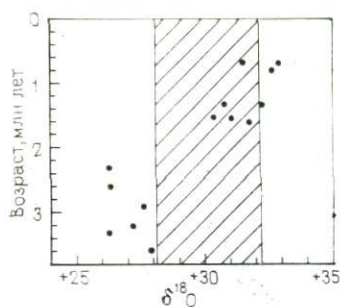


Рис. 13. Значения $\delta^{18}\text{O}$ для карбонатов оз. Туркана в зависимости от возраста.

Заштрихованная площадь отвечает изотопным отношениям теоретических карбонатов в изотопном равновесии с водой, имеющей такой же диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$, как и современная дождевая вода в этом районе [1].

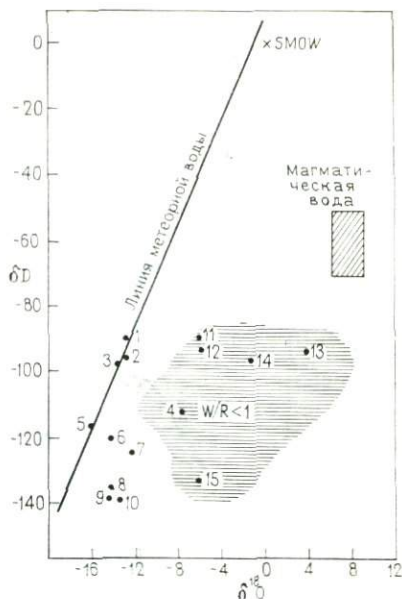


Рис. 14. Изотопные составы включений флюидов в эпitherмальных месторождениях Au-Ag в сопоставлении с современной линией метеорной воды.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ для флюидов рассчитаны по значениям $\delta^{18}\text{O}$ для гидротермальных минералов при 250 °C с использованием, если они имеются, измеренных температур включений. W/R — суммарное отношение вода/порода [7].
1 — Тонота; 2 — Саннисайд; 3 — Боди; 4 — Гилберт; 5 — Манхеттен; 6 — Роухайд; 7 — Орава; 8 — Трейд-Доллар; 9 — Джарбидж; 10 — Уандер; 11 — Пачука; 12 — Булфрэг; 13 — Гумбольдт; 14 — Тенмайял; 15 — Комсток.

можно устанавливать источники воды в гидротермальных флюидах по изотопным отношениям в них водорода и кислорода. Относительная роль метеорных, реликтовых и магматических вод в рудообразующих процессах является предметом дискуссий в течение многих десятилетий. Сейчас часто происхождение воды может быть установлено однозначно. Определение изотопных отношений серы и углерода в рудных минералах может дать богатую информацию по геохимической обстановке рудоотложения, а также по происхождению серы и углерода. В отношении происхождения вод интересней крайний случай дается эпitherмальными жильными Au-Ag месторождениями Большого Бассейна в шт. Невада. Для большинства жильных минералов этих месторождений характерны очень низкие величины $\delta^{18}\text{O}$, указывающие на значительное содержание метеорных вод в рудных флюидах. Однако значения δD для включений флюидов неизменно низки и колеблются в тех же пределах (от -90 до -140), что и значения δD для современных выходов подземных вод в районе. Изменения содержания дейтерия однозначно указывают на преобладание и возможную исключительность метеорных вод в гидротермальных флюидах подобных

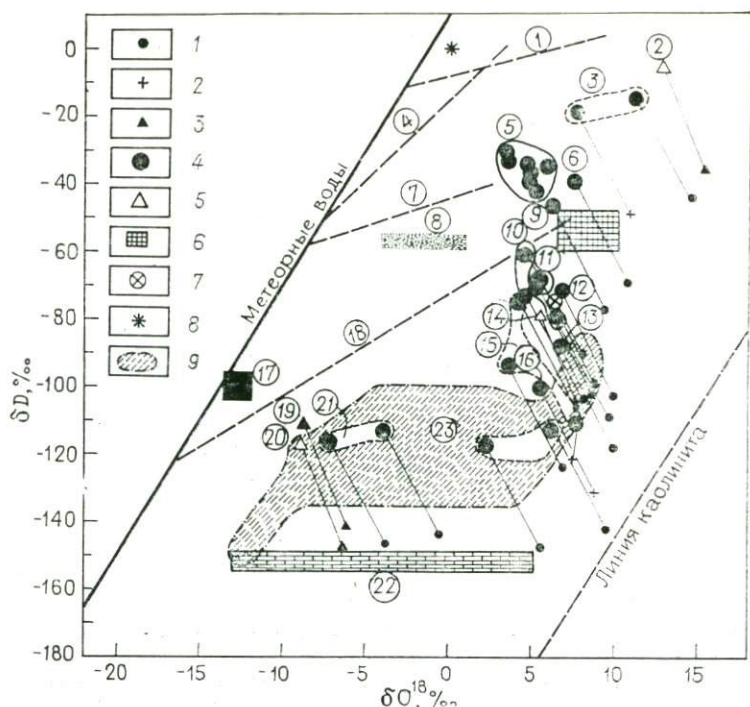


Рис. 15. Диаграмма δD — $\delta^{18}O$ для рассчитанных гидротермальных вод из многих рудных залежей.

Показанный на диаграмме биотитовый «прямоугольник» отвечает водам, которые, вероятно, сосуществовали в равновесии при $650^\circ C$ с гидротермальным биотитом из Эли, Бингхэма и Санта-Риты. Показаны также тренды для вод нефтеносных районов различных осадочных бассейнов Северо-Американского Мидконтинента [10].

1 — Sr; 2 — Mu; 3 — Di; рассчитанные воды, находящиеся в равновесии; 4 — с Sr; 5 — с Di; 6 — с Bi; 7 — измеренная вода (Провиденсия, Мексика); 8 — среднее для океанической воды; 9 — гидротермальные воды Бьютт.

Цифры в кружках: 1 — побережье Мексиканского залива; 2 — Чехословакия; 3 — Корнуолл; 4 — шт. Иллинойс; 5 — Санта-Рита; 6 — Коппер-Крик; 7 — Мичиган; 8 — Крид, шт. Колорадо; 9 — Минерал-Парк; 10 — Бингем; 11 — Или; 12 — Лост-Ривер; 13 — Гилман; 14 — Сент-Джордж; 15 — Клаймакс; 16 — Айма; 17 — Тонопа, шт. Невада; 18 — Альберта, Канада; 19 — Урей; 20 — Бьютт; 21 — Спокан; 22 — Блубелл, Брит. Колумбия; 23 — Уикс.

месторождений. Величина δD и рассчитанные значения $\delta^{18}O$ для включений флюидов в этих минералах показаны на рис. 14. Экспериментальные точки по нескольким образцам ложатся прямо на линию метеорных вод, в соответствии с чем находится и очень низкое содержание солей (массовая доля 0—3 %) во включениях. Большинство вод в результате обмена между водой и породой испытало сдвиг в сторону более тяжелого состава изотопов кислорода. По величине этого сдвига можно грубо рассчитать отношения вода/порода в подобных гидротермальных системах. Поскольку метеорная вода преобладает в каждом рассмотренном флюиде, отсюда следует, что такая вода, возможно, необходима для образования эпитермальных Au-Ag месторождений.

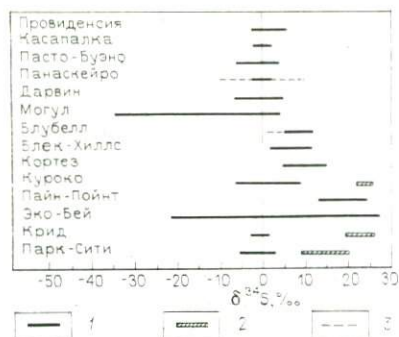


Рис. 16. Диапазоны значений $\delta^{34}\text{S}$ для сульфидов и сульфатов из различных гидротермальных рудных месторождений [3].

1 — сульфиды; 2 — сульфаты; 3 — поздняя стадия.

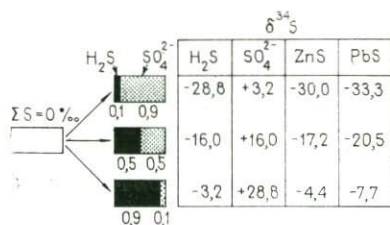


Рис. 17. Вариационная диаграмма зависимости $\delta^{34}\text{S}$ для сульфатов (иона или минерала), H_2S , сульфидов от $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ в гидротермальном растворе при $T=200^\circ\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = 0\text{‰}$ [8].

Изотопные составы рудных флюидов могут также определяться косвенно, изотопным составом минералов, содержащих воду, если известен (из лабораторных опытов) характер зависимости от температуры равновесных отношений D и ^{18}O между минералом и водой и имеется оценка температуры образования минерала. Результаты таких анализов по многим месторождениям показаны на рис. 15. Из общей корреляции между δD и широтой местности ясно, что метеорные воды вовлекались на какой-то стадии (особенно на последней) в развитие большого числа рудных залежей.

На рис. 16 показаны интервалы значений $\delta^{34}\text{S}$ для сульфидов и сульфатов из ряда рудных месторождений, сильно различающихся по возрасту, температуре образования, минералогии и условиям залегания. Для одних месторождений характерен узкий интервал значений, близких к нулю, для других — узкий интервал положительных значений и для третьих — очень широкий интервал, включающий как положительные, так и отрицательные значения. Сульфаты всегда содержат больше ^{34}S , чем сосуществующие сульфиды. Традиционно считалось, что месторождения с узким диапазоном значений $\delta^{34}\text{S}$, близких к нулю, магматического происхождения, а месторождения с широким диапазоном значений — бактериогенные, и это в общем справедливо. Следует, однако, учитывать, что значения $\delta^{34}\text{S}$ ($\delta^{13}\text{C}$) гидротермальных минералов зависят от физико-химических условий флюидов (T° , pH, f_{O_2}), а также от изотопного состава всей серы (и углерода). Важными источниками серы являются мантия, местные вмещающие породы и морская вода или эвапориты. Эти источники лучше всего выявляются определением значения ^{34}S всей серы в гидротермальном флюиде, так

как это значение может сильно отличаться от значений $\delta^{34}\text{S}$ отдельных минералов. Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ для сосуществующих видов серы, которые могут происходить при изменении $f\text{O}_2$ во флюиде, показаны на рис. 17. К сожалению, обычно отсутствует достаточное число сведений о физико-химических условиях гидротермальных флюидов, с помощью которых рассчитывается баланс вещества.

Хотя первоначально при изучении рудных залежей методами стабильных изотопов особое внимание уделялось выявлению источников воды, серы и углерода, но можно также определить температуру образования по фракционированию ^{18}O и ^{34}S между когенетичными минералами. Температуры по ^{18}O обычно определяются для нерудных минералов, имеющих сложные соотношения с рудными минералами. Отсюда вытекают трудности интерпретации. Однако температуры по ^{34}S , часто согласующиеся с оценками температур по включениям флюидов и по другим данным, представляются перспективным петрологическим инструментом, особенно из-за того что температуры здесь определяются из минералов, входящих в состав сульфидных руд.

Крайне важный вклад в геологию полезных ископаемых делается тогда, когда анализ стабильных изотопов проводится на минералах известного парагенезиса. Каждая рудная залежь отличается своеобразием, и самые полные исследования геологических, химических и изотопных особенностей индивидуальной залежи являются, очевидно, наилучшим путем. Не всегда, однако, доступен хороший геологический контроль (например, в подземных выработках), но в зависимости от интересующих вопросов многое можно выяснить с помощью изотопного анализа даже недостаточно полно задокументированных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ ПО ПРОБЛЕМЕ

Faure G. Principles of Isotope Geology, New York: John Wiley, pp. 464 (1977).

Friedman I., O'Neil J. R. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U. S. Geol. Survey Prof. Paper 440-KK. In: Data of Geochemistry, 6th ed. Fleischer, M. (ed.) (1977).

Friedman I., O'Neil J. R. Hydrogen. In: Handbook of Geochemistry, I-B. Wedepohl, K. H. (ed.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1978).

Garlick G. D. The stable isotopes of oxygen. In: Handbook of Geochemistry, 8-B. Wedepohl K. H. (ed.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1969).

Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1973, pp. 140.

O'Neil J. R. Stable isotopes in mineralogy. Phys. Chem. Mineral. 2, 105—123 (1977).

Savin S. M. The history of the earth's surface temperature during the past 100 m. y. Ann. Rev. Earth. Planet. Sci. 5, 319—355 (1977).

Schwarcz H. P. The stable isotopes of carbon. In: Handbook of Geochemistry, 6-B-I. Wedepohl K. H. (ed.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1969).

Stable Isotopes as Applied to Problems of Ore Deposits, Econ. Geol. 69, no. 6 (1974).

Taylor H. P., Jr. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 19, 1—71 (1969).

ЦИТИРОВАННЫЕ РАБОТЫ

1. *Cerling T. E., Hay R. L., O'Neil J. R.* Isotopic evidence for dramatic climatic changes in East Africa during the Pleistocene. *Nature (London)* 267, 137—138 (1977).

2. *Frey M., Hunziker J. C., O'Neil J. R., Schwander H. W.* Equilibrium-disequilibrium relations in the Monte Rosa granite, Western Alps: Petrological, Rb-Sr and stable isotope data. *Contrib. Mineral. Petrol.* 55, 147—179 (1976).

3. *Hoeft J.* *Stable Isotope Geochemistry*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer (1973).

4. *Lawrence J. R., Taylor H. J., Jr.* Deuterium and oxygen-18 correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 993—1003 (1971).

5. *O'Neil J. R., Ghent E. D.* Stable isotope study of coexisting metamorphic minerals from the Explanade Range, British Columbia. *Geol. Soc. Am. Bull.* 86, 1708—1712 (1975).

6. *O'Neil J. R., Hay R. L.* $^{180}/^{160}$ ratios in cherts associated with the saline lake deposits of East Africa. *Earth Planet. Sci. Letters* 19, 257—266 (1973).

7. *O'Neil J. R., Silberman M. L.* Stable isotope relations in epithermal Au-Ag deposits. *Econ. Geol.* 69, 902—909 (1974).

8. *Rye R. O., Ohmoto H.* Sulfur and carbon isotopes and ore genesis. A review. *Econ. Geol.* 69, 826—842 (1974).

9. *Savin S. M.* The history of the Earth's surface temperature during the past 100 m. y. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5, 319—355 (1977).

10. *Taylor H. P., Jr.* The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.* 69, 843—883 (1974).

11. *Taylor H. R., Jr.* Water/rock interactions and the origin of H₂O in granitic batholiths. *J. Geol. Soc. London.* 133, 509—558 (1977).

12. *Taylor B. E., O'Neil J. R.* Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. *Contrib. Mineral. Petrol.* 63, 1—49 (1977).

У. ЗИГЕНТАЛЕР

Стабильные изотопы водорода и кислорода в круговороте воды

1. ВЫПАДЕНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Изотопные отношения D/H и $^{180}/^{160}$ в природных водах проявляют относительно большие вариации. При выпадении осадков наблюдаются: 1) постепенное уменьшение концентрации тяжелых изотопов с продвижением к более высоким широтам, т. е. с уменьшением температуры («температурный эффект»,

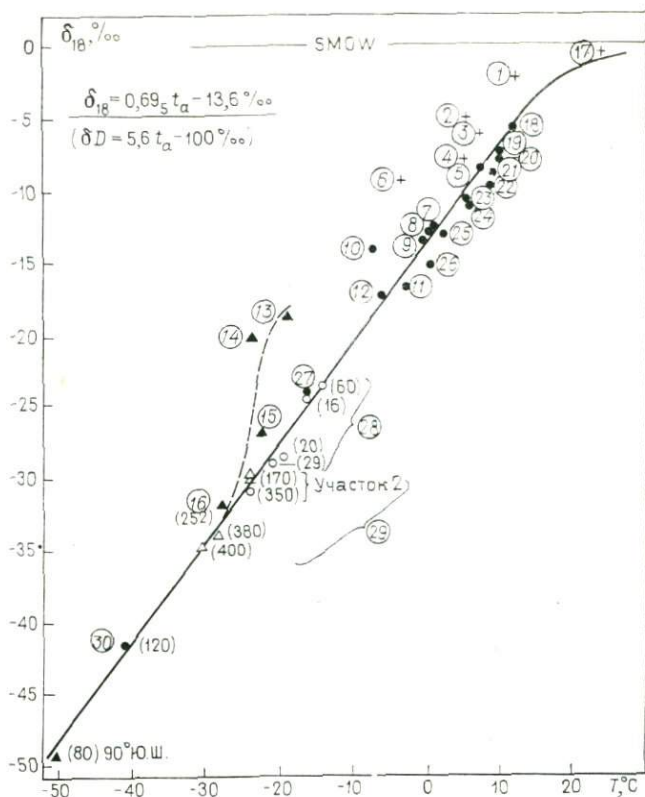


Рис. 1. Среднегодовые значения $\delta^{18}\text{O}$ и температуры воздуха для береговых и полярных станций [4].

Цифры в кружках: 1 — о. Гаф; 2 — о. Марион; 3 — Торсхавн; 4 — Рейкьявик; 5 — Берген; 6 — Исфюрд-Свальбард; 7 — Грэннедаль 61° с. ш.; 8 — Хольстейнборг 67° с. ш.; 9 — Ангмгасалик 66° с. ш.; 10 — Скорсбиунн 70° с. ш.; 11 — Уманак 71° с. ш.; 12 — Упернавик 75° с. ш.; 13 — Стат-Уилкес 66° ю. ш.; 14 — Литл-Америка 78° ю. ш.; 15 — Элеурт 77° ю. ш.; 16 — Бэрд 82° ю. ш.; 17 — Барбадос; 18 — Валентиа; 19 — Берр; 20 — Дублин; 21 — Хойер; 22 — Колпенгаген; 23 — Твармини; 24 — Ультуна; 25 — Пункахарью; 26 — Гус-Бей; 27 — станция Север 82° с. ш.; 28 — Южная Гренландия; 29 — Северная Гренландия; 30 — горы Хорлик 85° ю. ш.

рис. 1); 2) уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ и δD с продвижением от прибрежных районов вглубь континента («континентальный эффект»); 3) сезонные вариации, происходящие почти параллельно с изменением температуры (рис. 2); 4) понижение концентраций ^{18}O и D с увеличением высоты над уровнем моря («высотный эффект»).

Первопричиной этих процессов является фракционирование изотопов во время испарения и конденсации воды, так как отношение давления пара H_2^{16}O к давлению пара HD^{16}O и H_2^{18}O при 20 °C равно соответственно 1,085 и 1,010 (коэффициенты фракционирования). Поэтому водяной пар будет содержать на 80 ‰ D и на 10 ‰ ^{18}O меньше, чем находящаяся с ним в равно-

Рис. 2. Среднемесячные значения $\delta^{18}\text{O}$ для атмосферных осадков по трем близкорасположенным (но на различных высотах) станциям в Швейцарских Альпах (среднее за 1970—1976 гг.).

Станции (м над ур. моря): 1 — Мейринген (632); 2 — Гуттанген (1055); 3 — Гримзель (1950).

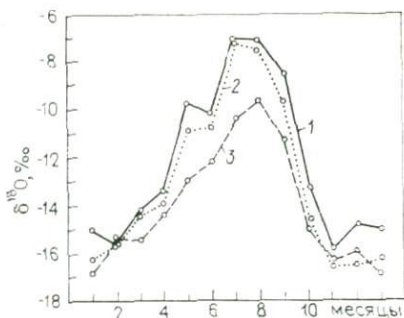
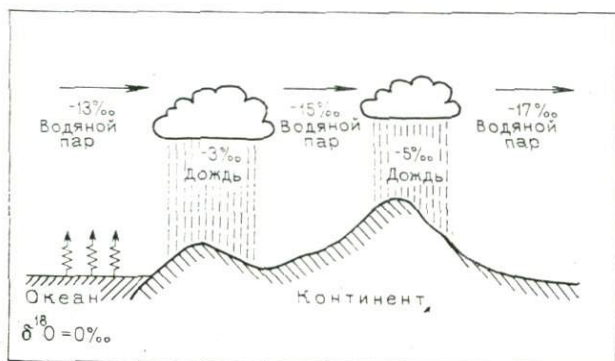


Рис. 3. Схема фракционирования ^{18}O в круговороте воды в атмосфере



веси жидкая вода. В процессе выпадения дождя остающийся в атмосфере водяной пар непрерывно обедняется тяжелыми изотопами, так как осадки, покидающие систему, обогащены ^{18}O и D. Рис. 3 иллюстрирует этот процесс: водяной пар после испарения из океана имеет $\delta^{18}\text{O}$ около $-1,3\text{‰}$ *, т. е. он не находится в изотопном равновесии с океанической водой (см. ниже); первый конденсат имеет $\delta^{18}\text{O}$ около -3‰ , находясь в равновесии с водяным паром.

Благодаря преимущественному удалению тяжелого изотопа в остающемся водяном паре становится все меньше ^{18}O и, следовательно, в более позднем конденсате также будет меньше ^{18}O , и т. д. Поскольку образование осадков является, по существу, следствием охлаждения, более поздние стадии конденсации происходят всегда при более низкой температуре, и это приводит к неявно выраженной зависимости между температурой и величиной $\delta^{18}\text{O}$ для осадков. Процесс конденсации с непрерывным удалением конденсата математически может быть описан уравнением Рэля; Дансгаард [4], Фридман и др. [9] показали, что наблюдаемая повсеместно связь между средними значениями $\delta^{18}\text{O}$ и температурой действительно может быть

* Значения δ по шкале SMOW (см. статью О'Нейла в этой книге).—
Прим авт.

достаточно хорошо описана уравнением Рэлея. Это может, впрочем, оказаться в какой-то мере случайным, поскольку процессы, определяющие изотопное содержание в осадках, очень сложны: помимо конденсации надо учитывать испарение с поверхности океанов, различие океанических и континентальных областей образования водяного пара, горизонтальное и вертикальное перемешивание масс различного водяного пара, испарение падающих капель дождя или снежинок и обмен изотопов между ними и окружающим водяным паром. Полного описания всех этих явлений до сих пор нет и, вероятно, оно никогда не будет возможным.

На рис. 2, помимо хорошо выраженных сезонных вариаций, показано систематическое уменьшение с высотой $\delta^{18}\text{O}$ для осадков. Одной из причин этого высотного эффекта является постепенное выпадение вместе с дождем тяжелых изотопов по мере подъема большей части воздушных масс, что происходит на наветренной стороне горного хребта, но не бывает на подветренной. Прекрасный пример такого орографического эффекта наблюдался по D/H для снега в Сьерра-Неваде [10]. Кроме того, благодаря испарению и изотопному обмену с окружающим водяным паром, во время падения дождевых капель они обогащаются ^{18}O и D, что ведет к дополнительному высотному эффекту для дождя, но чего не наблюдается (или почти не наблюдается) для снега.

На рис. 4 изображено изменение средних значений $\delta^{18}\text{O}$ в зависимости от высоты для Бернер-Оберланда (Швейцария). В среднем градиент изменения $\delta^{18}\text{O}$ составляет почти $-0,2\text{‰}$ на 100 м. В других районах с умеренным климатом градиенты частично такие же, например, в Чехословакии [6] и Греции [20], но в Германии наблюдался высотный эффект по дейтерию от -3 до $-3,5\text{‰}$ на 100 м [18], соответствующий градиенту изменения содержания ^{18}O около $-0,4\text{‰}$ на 100 м. В полярных областях этот эффект еще более выражен: $-0,6\text{‰}$ на 100 м в Гренландии [5].

Для вариаций, наблюдаемых в атмосферных осадках, можно отметить качественную зависимость между температурой и значением $\delta^{18}\text{O}$. Эта зависимость носит в глобальном масштабе закономерный характер. В больших масштабах (см. рис. 1) для различных береговых и полярных станций градиент среднего-

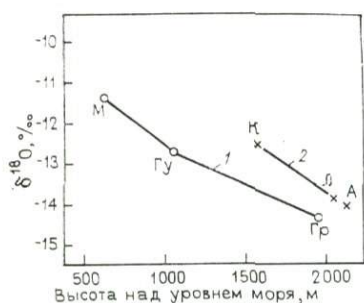


Рис. 4. Диаграмма изменения средних значений $\delta^{18}\text{O}$ в зависимости от высоты в Бернер-Оберланде (Швейцария) для осадков и рек.

(Для рек дается средняя высота водосборного бассейна, без учета распределения осадков по высоте).
1 — атмосферные осадки; станции: М — Мейринген; Гу — Гуттаннен; Гр — Гримзель; 2 — реки: К — Кандер; Л — Люцинен; А — Ааре.

довых значений $\delta^{18}\text{O}$ составляет $0,7 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$. При сравнении среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ и температур на постоянной станции мы видим (см. рис. 2), что отношение между сезонными вариациями $\delta^{18}\text{O}$ и температурой равно примерно $0,5 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$, но когда мы сравниваем годовые значения $\delta^{18}\text{O}$ и температуру в Мейрингене и Гримзеле, то получаем только $0,35 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$.

Зависимость концентрации изотопов от температуры была использована для получения ценной палеоклиматической информации при изучении полярных льдов [4] и озерных осадков [21, 8]. Изучение грунтовых вод в регионах, в настоящее время аридных, показало, что древние воды («палеоводы») часто имеют более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD , чем современные грунтовые воды. Это особенно хорошо документируется для Среднего Востока и Северной Африки [12, 13]. Возраст этих вод по данным ^{14}C -датирования обычно более 15 000 лет. Исходя из относительно низкого содержания D и ^{18}O делается вывод, что климат в этих регионах был тогда, вероятно, более холодным и влажным, чем сейчас.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ В ОБЩЕЙ ГИДРОЛОГИИ

Изменение значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD с высотой может быть использовано для оценки высоты неизвестной области питания источников [20, 19].

Смешивание вод различного изотопного состава можно изучать по данным изотопного анализа. В районе между Туном и Берном (Швейцария), воды р. Ааре инфильтруются в водоносный горизонт грунтовых вод, и с помощью измерения $\delta^{18}\text{O}$ долю речной воды в грунтовых водах стало возможным представить в виде функции расстояния от русла реки [19] (рис. 5). Река Ааре со своим водосборным бассейном в Альпах на относительно большой высоте имеет более низкое значение $\delta^{18}\text{O}$ (около $-12,9 \text{ ‰}$), чем образовавшаяся грунтовая вода ($-9,8 \text{ ‰}$).

Природные изотопы были использованы для исследования связи между выпадением дождя и стоком [11, 17]. Когда после ливня расход реки возрастает, очевидно, что причиной этого

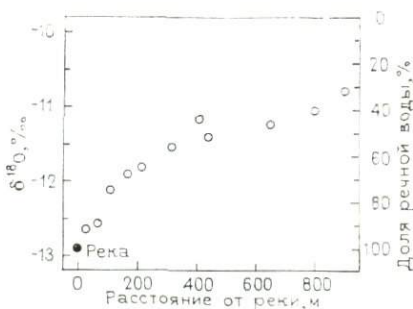
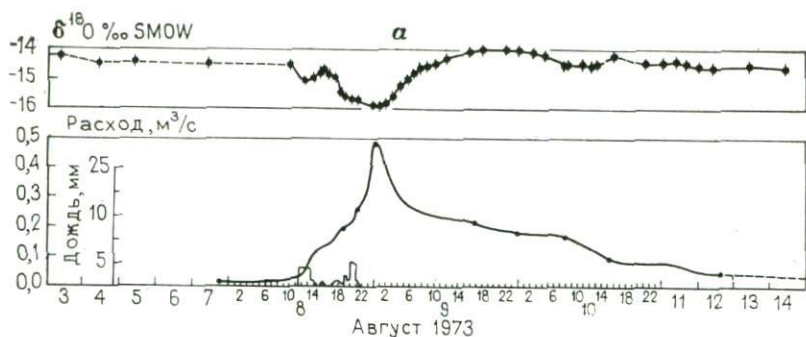


Рис. 5. Значения $\delta^{18}\text{O}$ для р. Ааре и грунтовых вод в долине р. Ааре между г. Туном и г. Берном в зависимости от расстояния до реки.

Так как известно, что местная грунтовая вода имеет $\delta^{18}\text{O} \approx -9,8 \text{ ‰}$, доля речной воды в грунтовых водах может быть определена непосредственно (шкала в правой части рисунка).



б

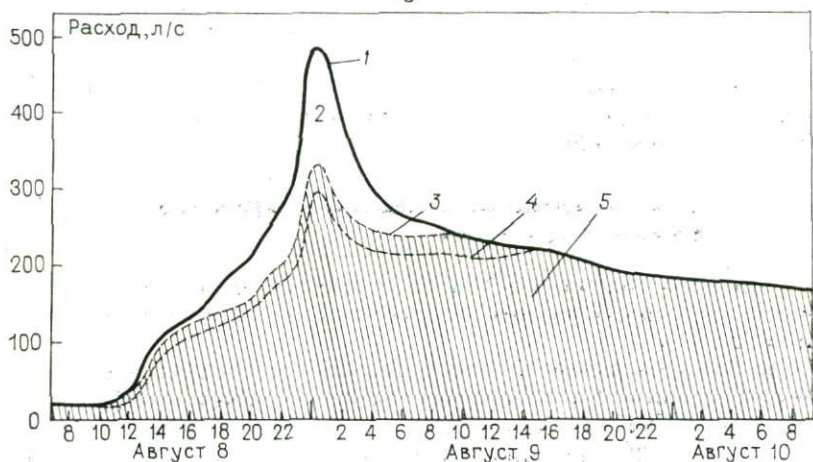


Рис. 6. Расход воды и значение $\delta^{18}\text{O}$ для речной воды на экспериментальном полигоне бассейна Уилсон-Крик (Канада) во время ливня (а). Разделение гидрологической кривой в соответствии с данными по ^{18}O (б). Используются значения δ -19‰ для дождя и $-14,0$ или $-14,5\text{‰}$ для постоянной (доливневой) части стока [11].

1 — весь расход воды в водослесье; 2 — дождевая вода; 3 — разделение на прямой и постоянный сток, при $\delta^{18}\text{O}$ постоянного стока $-14,5$; 4 — при $\delta^{18}\text{O}$ постоянного стока $-14,0$; 5 — доливневая вода.

является дождь, но остается не ясным, какая часть потока представляет собой в действительности дождевую воду. В обычном гидрологическом анализе эта проблема решается разделением гидрологического графика (кривой изменения расхода во времени) на постоянный сток и прямой (ливневый) сток [22]. В противоположность этому косвенному методу, можно непосредственно определить относительный вклад в расход различных компонентов — измерением изменяющегося во времени изотопного состава дождевой воды и речной. Фритц и др. [11] измеряли $\delta^{18}\text{O}$ для воды в ручье после сильного дождя. На рис. 6 показано изменение $\delta^{18}\text{O}$ и соответствующее разделение гидро-

логической кривой на прямой сток («дождевая вода») и постоянный («доливневая вода»), сделанное на основании предположения, что вода в ручье является смесью двух компонентов — постоянного стока с $\delta = -14$ или $-14,5\text{‰}$ и дождевой воды с $\delta = -19\text{‰}$. Даже при максимальном расходе поток состоит главным образом из вод постоянного стока. Фритц и др. нашли, что величина прямого стока просто зависит от дождя, выпадающего непосредственно в русло потока. Вся остальная дождевая вода, следовательно, впиталась, а прежняя грунтовая вода ушла в сток из-за повысившегося гидростатического давления. Помимо отношения изотопов Фритц и др. измеряли также концентрации ионов, что позволило различать грунтовые воды из различных сегментов водосборного бассейна.

Аналогичные работы проводились с использованием радиоактивного изотопа водорода — трития [6, 15]. Эти исследования также показали, что удивительно большая часть общего стока состоит из вод постоянного стока. Представляется поэтому, что чисто графический метод разделения гидрологической кривой может привести к значительной переоценке прямого стока. Эти результаты, однако, не следует чрезмерно обобщать, поскольку региональные особенности водоносных горизонтов и другие факторы могут играть важную роль. Действительно, в случае, наблюдавшемся Муком и др. [17], значения $\delta^{18}\text{O}$, по-видимому, изменяются так, как можно было бы ожидать из графического разделения гидрологической кривой.

3. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ D И ^{18}O

В упоминавшихся до сих пор гидрологических исследованиях оказывался полезным консервативный характер изотопной среды, т. е. то обстоятельство, что в грунтах концентрация изотопов не изменяется даже за десятки тысяч лет. Однако в озерах и бассейнах, где испарение играет важную роль, наблюдается обогащение тяжелыми изотопами ^{18}O и D, что особенно хорошо видно при построении графической зависимости $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$. В умеренном и холодном климате концентрация обоих изотопов в атмосферных осадках и грунтовых водах связывается «линией метеорных вод» [1, 4]

$$\delta\text{D} \approx 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}.$$

На рис. 7 показано соотношение между δD и $\delta^{18}\text{O}$ для проб среднемесячных осадков Мейрингена, Гуттаннена и Гримзеля (см. рис. 2); видно, что приведенное выше соотношение выдерживается хорошо*. Линейное соотношение может быть объяснено тем обстоятельством, что в условиях равновесия различие концентраций в воде и водяном паре в 8 раз больше для D, чем для ^{18}O .

* С благодарностью укажем, что в этих пробах содержание дейтерия было измерено В. Стихлером, Institut für Radiohydrometrie, Gesellschaft für Strahlen — und Umweltforschung, Мюнхен, ФРГ — Прим. авт.

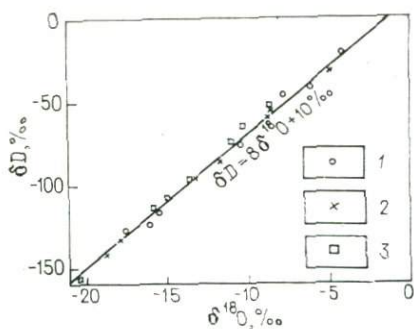
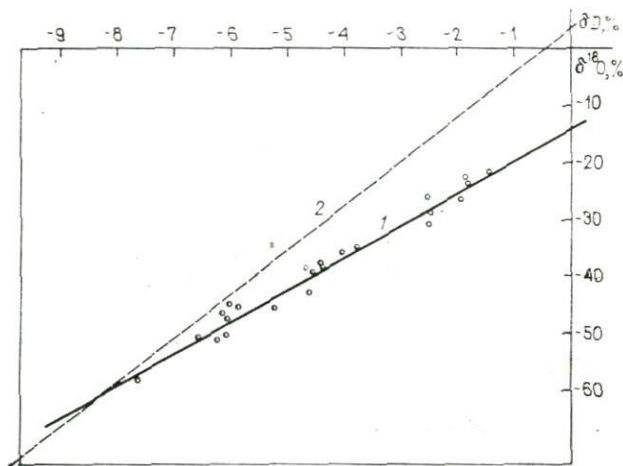


Рис. 7. Диаграмма $\delta D - \delta^{18}O$ для отдельных проб среднемесячных атмосферных осадков. Линия «метеорных вод» указывает на повсеместные соотношения для большинства неиспарившихся пресных вод [1].
1 — Мейринген; 2 — Гуттанген; 3 — Гримзель.

Рис. 8. Соотношение δD и $\delta^{18}O$ для озера Нейзидлер, Австрия. [23].
1 — озерная вода; 2 — атмосферные осадки.



Отклонения от линии равновесия наблюдаются для озер и других водных объектов с более интенсивным испарением (рис. 8). В процессе испарения озерная вода обогащается ^{18}O и D. В противоположность конденсации, испарение в природе происходит большей частью в неравновесных условиях, т. е. при относительной влажности, значительно меньшей 100 %, и помимо равновесного фракционирования имеется диффузионное (или «кинетическое») изотопное фракционирование, большее для $^{18}O/^{16}O$, чем для D/H. Это объясняет, почему на диаграмме $\delta D - \delta^{18}O$ концентрации изотопов в испаряющейся воде изменяются в соответствии с линией, наклон которой < 8 (см. рис. 8). Эффект от кинетического фракционирования тем больше, чем ниже относительная влажность; в деталях довольно сложным образом среди других причин на него влияют аэродинамические условия над водной поверхностью [3, 16]. Были сделаны попытки установить баланс воды для озер с помощью стабильных изотопов, но оказалось, что даже для достижения умеренной точности необходимы большие серии детальных измерений температуры, влажности, изотопного состава воды и атмосферного водяного пара [24].

Кинетическим фракционированием в процессе испарения из океана объясняется то обстоятельство, что линия метеорных вод на рис. 7 не проходит через точку с координатами $\delta D = 0$, $\delta^{18}O = 0$, указывающими на средний состав морской воды. Водяной пар над океаном имеет начальный изотопный состав, отвечающий δD примерно -94‰ и $\delta^{18}O$ -13‰ (тогда как пар в условиях равновесия имел бы $\delta D = -80\text{‰}$, $\delta^{18}O = -10\text{‰}$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$). Конденсация в условиях равновесия всегда начинается при относительной влажности, близкой к 100‰ , так что первый конденсат будет иметь примерно $\delta D = -14\text{‰}$, $\delta^{18}O = -3\text{‰}$.

Хотя изотопный состав грунтовых вод при нормальных условиях со временем не изменяется, этого уже не будет при повышенных температурах, когда обмен кислорода с окружающими породами может стать значительным. Так, например, во многих источниках термальных вод и природного пара значения $\delta^{18}O$ смещаются в сторону положительных значений по сравнению с местными метеорными водами, дающими начало этим источникам, что видно из рис. 9, взятого из работы Крейга [2], который изучал многие геотермические системы. Смещение идет в сторону значений $\delta^{18}O$ для пород, потому что при повышенных температурах, когда происходит обмен кислорода, изотопное фракционирование сходит на нет. По-существу, никакого смещения не наблюдается для дейтерия, что просто отражает то обстоятельство, что породы почти не содержат водорода, который мог бы участвовать в обмене с водой.

С помощью результатов изотопного анализа удалось выяснить, что вода в большинстве аномальных геотермических рай-

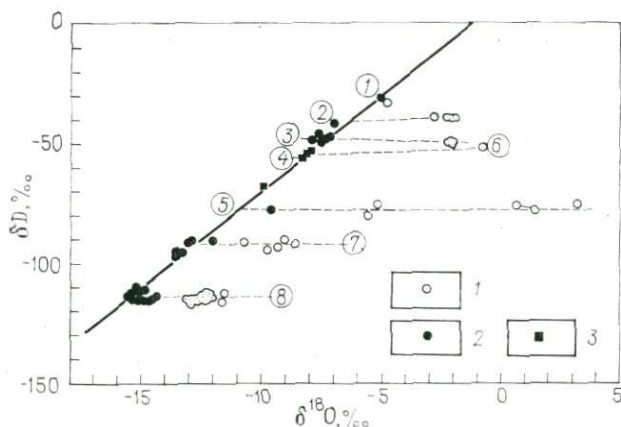


Рис. 9. Диаграмма $\delta D - \delta^{18}O$ для термальных вод и природного пара (1) и местных метеорных вод (2) [2]. Геотермальная область Найленд—Солтон-Си (шт. Калифорния, США) и Исландия (3).

Цифры в кружках: 1 — Вайракей; 2 — Лардерелло; 3 — Гейзеры; 4 — Исландия; 5 — Гекла; 6 — Ниланд (геотермически аномальный район оз. Солтон-Си, шт. Калифорния); 7 — Лассен-Парк; 8 — Стимбуот-Спрингс.

онов вероятнее всего метеорного происхождения и содержит ювенильную воду, если вообще содержит, только в небольших количествах («ювенильную» в том смысле, что эта вода никогда не участвовала в атмосферном влагообороте, тем самым исключая магматическую воду, которая по происхождению может оказаться поверхностной водой, вовлеченной в круговорот вещества в литосфере). Как показано на рис. 9, содержание дейтерия в термальных водах и природном паре совпадает с таковым в местных метеорных водах. Если бы смещение значений $\delta^{18}\text{O}$ происходило из-за примеси ювенильной воды, то имело бы место и соответствующее смещение δD , а линии на рис. 9 сходились бы к общей точке, определяющей изотопный состав ювенильной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Craig H.* Science 133, 1702—1703 (1961).
2. *Craig H.* The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: Nuclear Geology on Geothermal Areas, Spoleto (1963).
3. *Craig H., Gordon L. I.* In: Conf. Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, Spoleto, Italy, 9—130 (1965).
4. *Dansgaard W.* Telleus 16, 436—468 (1964).
5. *Dansgaard W., Merlivat L., Roth E.* Meddelelser om Gronland 177, 62—75 (1969).
6. *Dinçer T., Martinec J., Payne B. R., Yen C. K.*: In: Isotope Hydrology 1970 (Int. At. Energy Agency, Vienna), 23—42 (1970).
7. *Dinçer T., Payne B. R., Florkowski T., Martinec, J., Tongiorgi E.*: Water Resour. Res. 6, 110 (1970).
8. *Eicher U., Siegenthaler U.*: Boreas 5, 109—117 (1976).
9. *Friedman I., Redfield A. C., Schoen B., Harris J.*: Rev. Geophys. 2, 1977 (1964).
10. *Friedman I., Smith G. I.* Science 169, 467—470 (1970).
11. *Fritz P., Cherry J. A., Weyer K. U., Sklash M.* In: Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology (Int. At. Energy Agency, Vienna), 111—130 (1976).
12. *Gat J. R.* Water Resour. Res. 7, 980—993 (1971).
13. *Job C., Moser H., Rauert W., Stichler W., Zötl J.* Naturwissenschaften 62, 136—137 (1975).
14. *Johnson S. J., Dansgaard W., Clausen H. B., Langway C. C.* Nature (London) 235, 429—424 (1972).
15. *Martinec J., Siegenthaler U., Oeschger H., Tongiorgi E.* In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974 (Int. At. Energy Agency, Vienna). Vol. 1, 139—143 (1974).
16. *Merlivat L., Coantic M. J.* Geophys. Res. 80, 3455—3464 (1975).
17. *Mook W. G., Groeneveld D. J., Brouwn A. E., van Ganswijk A. J.*: In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974 (Int. At. Energy Agency, Vienna), Vol. 1, 145—155 (1974).
18. *Moser H., Stichler W.* Geol. Bavar. 64, 7—35 (1971).
19. *Siegenthaler U., Schotterer U.* Gas. Wasser, Abwasser 57, 501—506 (1977).
20. *Stahl W., Aust H., Dounas A.* In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974 (Int. At. Energy Agency, Vienna). Vol. 1, 317—339 (1974).
21. *Stuiver M. J.* Geophys. Res. 75, 5247—5257 (1970).
22. *Wiest R. J. M.* De: Geohydrology. New York, London: Wiley (1965).
23. *Zimmermann U.* Ph. D. thesis, Heidelberg (1969).
24. *Zimmermann U., Ehhalt D. H.* In: Isotope Hydrology 1970 (Int. At. Energy Agency, Vienna), 129—138 (1970).

Изотопы углерода в геохимии нефти

1. ВАРИАЦИИ ИЗОТОПОВ В КЕРОГЕНЕ И НЕФТИ

Углерод имеет два стабильных изотопа: ^{12}C и ^{13}C , различающихся тем, что в ядре ^{13}C на один нейтрон больше. В органическом и неорганическом веществе $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ примерно равно 0,01, а его природные вариации не превышают 10 ‰.

Изотопные отношения углерода измеряются на масс-спектрометре с газовым источником и выражаются в виде значений δ . Величина δ представляет собой разность между изотопными отношениями в образце и стандарте, деленную на изотопное отношение в используемом стандарте:

$$\delta = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{станд}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{станд}}} \times 1000 \text{ (‰)}.$$

Все данные, приводимые в настоящей статье, сопоставлялись со стандартом PDB. PDB — эталонная проба CO_2 , образованного из карбоната роста раковины белемнита из формации Пиди (США). Отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в этой формации представительно для морских карбонатов.

Вариации изотопов углерода в природе обусловлены процессами обменного равновесия и кинетического фракционирования [5] в различных углеродных циклах. Таким образом, изотопы углерода дают информацию о генерации, степени зрелости и генетической корреляции углеводородов и веществ, из которых они образовались. Эти данные могут быть использованы при поисках месторождений нефти и газа. На рис. 1 приведены вариации изотопного состава углерода в метане природных газов, сырой нефти, углях и исходном материале.

Атмосферный CO_2 — первоисточник всего природного углерода. Он находится в изотопном равновесии с бикарбонатами морской воды, которые обогащены изотопом ^{13}C и частично расходуются на построение раковин морских организмов. Фиксация углерода из атмосферного CO_2 в процессе фотосинтеза сопровождается кинетическим фракционированием изотопов, в ходе которого наземные растения обедняются изотопом ^{13}C . Наземный углерод обеднен изотопом ^{13}C , по сравнению с морским органическим углеродом, что обусловлено разными процессами фракционирования при фиксации углерода.

Планктон, растения и морские организмы, отложенные в бассейнах седиментации, подвергаются воздействию бактерий в неконсолидированных осадках и преобразуются в комплексные соединения гуминовых кислот. Эти комплексы в процессе диагенеза превращаются в кероген, который представляет собой нерастворимый органический углерод в осадках и, возможно, является исходным материалом для образования нефти.

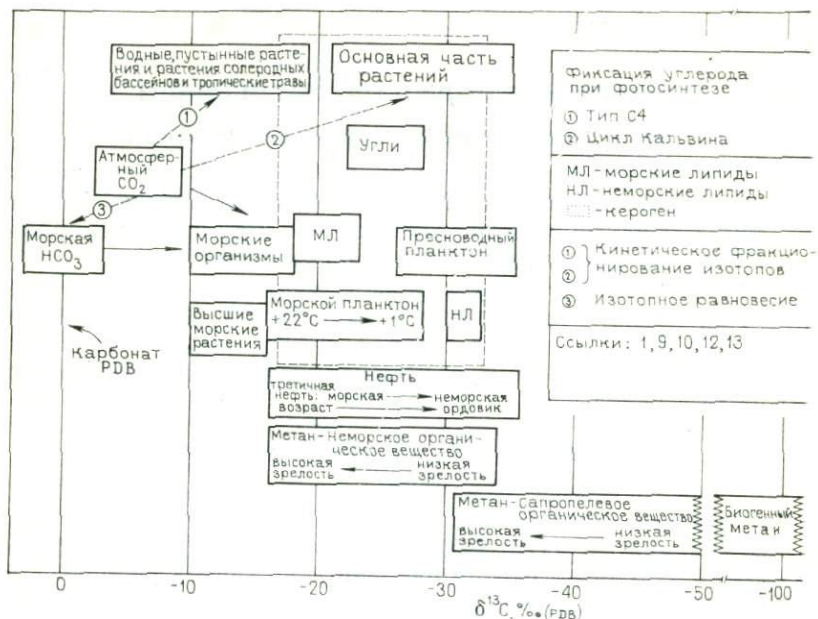


Рис. 1. Отношения изотопов углерода в природных газах, нефтях и исходных для них веществах.

Изотопные вариации углерода в керогене характеризуются в основном значениями в интервале от -33 до -17 ‰, но следует ожидать изотопно более тяжелого углерода, если фиксация углерода в растениях при фотосинтезе соответствовала типу C4 [10].

Сырая нефть обеднена изотопом ^{13}C (на 2 ‰ или менее) по сравнению с керогеном, из которого она возникла [7]. Для большинства сырых нефтей характерен диапазон значений δ от -34 до -18 ‰. Поскольку существует определенная связь изотопного состава углерода в нефти и керогене, то это позволяет различить нефти морского и неморского генезиса. Однако такая дифференциация нефтей по изотопному составу углерода хорошо удается только для третичной нефти [9], поскольку последующие процессы фракционирования изотопов маскируют эти отношения, примером чего может служить некоторая тенденция к обогащению изотопом ^{12}C с увеличением геологического возраста [1, 13]. У метана из месторождений природных газов неморского генезиса отмечается примерно такой же разброс величин δ , что и у углей: от -30 до -20 ‰. Для него характерна взаимосвязь изотопного состава углерода со степенью зрелости материнского органического вещества [17]. Изотопный состав углерода метана, источником которого были преимущественно породы морского генезиса, характеризуется ана-

логичной связью со степенью зрелости. Метан морских осадков, однако, обогащен изотопом ^{12}C по сравнению с «сухопутным» метаном. Термокаталитические газы морских отложений характеризуются примерным диапазоном значений δ от -50‰ (низкая степень зрелости) до -30‰ (перезрелые исходные породы). Считается, что значительное обеднение газов изотопом ^{13}C типично для формирования бактериальных газов (δC варьирует от -55 до -100‰).

2. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И СОЗРЕВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Большинство промышленных скоплений углеводородов возникло путем термальных преобразований керогена в ходе захоронения материнских пород. Этот процесс созревания керогена сопровождается систематическими изменениями химических [18] и оптических свойств органического вещества, т. е. окраски спор [4] и коэффициента отражения витринита [11]. Витринит образуется преимущественно из лигнин-целлюлозного комплекса растений. Он часто встречается в рассеянном виде в морских осадках, куда сносится с материка ветрами, ручьями или реками. Коэффициент отражения витринита R_o можно точно измерить на мелких частицах с помощью микроскопа и чувствительного фотометра. Этот коэффициент варьирует от $R_o=0,3\%$ в незрелом органическом веществе до $R_o \geq 3\%$ в перезрелом керогене. Помимо этого, в ходе созревания происходит изотопное фракционирование с обогащением тяжелым изотопом, которое вызвано различием энергии связи пар: $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ и $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$. Метан, образованный из органического вещества под влиянием температуры, обогащен изотопом ^{12}C по сравнению с исходным материалом, поскольку для разрыва связей $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ требуется меньшая энергия. Органическое вещество и возникающие углеводородные компоненты в процессе созревания керогена обогащаются более тяжелым изотопом. Эти изотопные сдвиги, обусловленные созреванием, в керогене и нефти часто замаскированы, но отчетливо выявляются в природных скоплениях метана.

На рис. 2 показана зависимость между значениями δ в метане из месторождений природных газов, приуроченных к разным бассейнам седиментации, и степенью зрелости органического вещества преимущественно морского генезиса, которое рассматривается как источник этого метана.

Изотопные отношения углерода в метане варьируют в диапазоне более 80‰ (см. рис. 1), и их величина определяется следующими моментами: 1) механизмом возникновения (биогенное или термальное); 2) общим типом исходного органического вещества, подвергающегося термальным изменениям; 3) степенью зрелости исходного органического вещества.

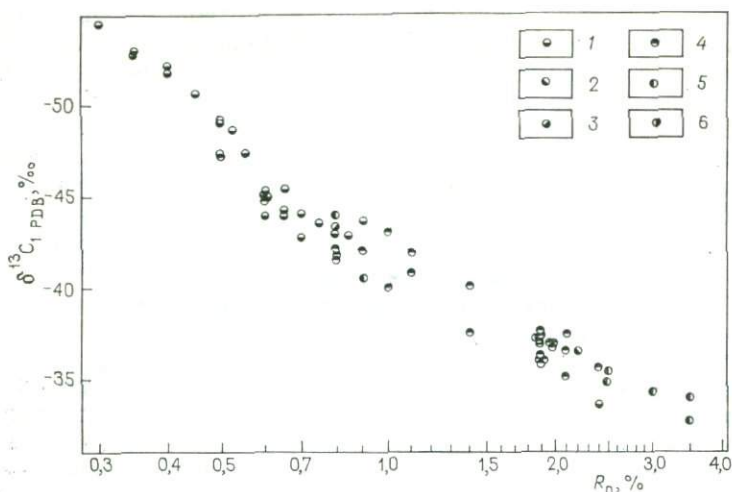


Рис. 2. Зависимость δC_1 в природных газах из различных бассейнов от степени зрелости исходного материала.

Впадины: 1 — севера ФРГ; 2 — Анадарко; 3 — Галф Кост; 4 — Вал-Верде — Делавер; 5 — Аркома; 6 — Канадская Арктика.

Биогенный метан обеднен изотопом ^{13}C и обычно характеризуется величинами $\delta C_1 < -55 \text{‰}$ с вероятными минимальными значениями $< -100 \text{‰}$. В метане, возникшем при термальном изменении преимущественно морского органического вещества, изотопные отношения углерода варьируют примерно от $\delta C_1 = -50 \text{‰}$ ($R_o \approx 0,5 \%$) на начальных глубинах «нефтяного окна» до $\delta C_1 = -32 \text{‰}$ ($R_o \approx 3 \%$) на глубине, где может существовать только метан. В «нефтяном окне», т. е. в интервале глубин бассейна седиментации, имеющем благоприятные условия времени — температуры для возникновения сырой нефти, значения δC_1 варьируют от $\approx -50 \text{‰}$ ($R_o \approx 0,5 \%$) до -40‰ ($R_o \approx 1,2 \%$). Изотопные отношения углерода в метане, образующемся в результате термального изменения преимущественно неморского органического вещества, отражают сходную зависимость от степени зрелости, но при этом метан обычно обогащен изотопом ^{13}C примерно на 14‰ по сравнению с метаном, источником которого было вещество морского генезиса идентичной степени зрелости [17].

Измерения отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в метане из месторождений природных газов позволяют устанавливать тип и степень зрелости органического вещества, из которого образовались эти газы, и различать термальные и бактериальные газы.

3. ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА В МЕТАНЕ ИЗ ГАЗОВ, АДсорБИРОВАННЫХ ШЛАМОМ

Анализ отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в газах, адсорбированных шламом, образцы которого отбираются в герметичные сосуды на разной глубине в процессе бурения, недавно стал использоваться для получения информации о возникновении углеводородов и созревания органического вещества [6, 16]. Состав углеводородов и отношение изотопов углерода в этих газах, однако, могут значительно изменяться при вторичном фракционировании в процессе десорбции вследствие уменьшения давления, которое происходит при извлечении шлама на поверхность. Фракционирование при десорбции наиболее отчетливо проявляется для шлама, образующегося при бурении песчаных разрезов, и менее выражено, по крайней мере в том, что касается изотопных данных, в шламе глинистых сланцев.

Влияние десорбции может быть установлено на графиках зависимости от глубины по следующим признакам: 1) высокие содержания метана, зарегистрированные в буровых журналах, но низкие его содержания в соответствующем сосуде со шламом; 2) аномально высокие концентрации тяжелых углеводородов и обогащение изотопом ^{13}C метана в газе, десорбированном из шлама.

На рис. 3 показано изменение изотопного состава углерода с глубиной из прибрежной скважины вблизи Таиланда, где значения в метане, десорбированном из песков и глинистых сланцев, сопоставляются с изотопным составом углерода метана из проб газа, взятых в стволе скважины. Изотопные отношения в газах, десорбированных из шлама глинистых сланцев, в отличие от таковых в газах, десорбированных из песков, лежат на одной прямой с данными для метана из газовых проб. Сравнение δC_1 и степени зрелости показывает, что эти газы сформировались из смешанной, преимущественно гумусовой исходной породы [2].

Изотопные анализы десорбированного из шлама метана, в которые внесены поправки на вторичное фракционирование, могут указать на графике глубин на следующее: 1) степень зрелости

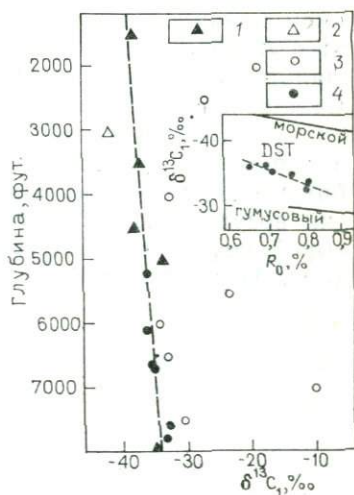


Рис. 3. Связь $\delta^{13}\text{C}$ с глубиной и зрелостью (значения δC_1 в газах, десорбированных из шлама) в сопоставлении с изотопным составом углерода в метане из проб газа, взятых в стволе скважины (DST).

1 — глинистые сланцы; 2 — доломиты; 3 — пески; 4 — пробы газа из скв. DST; 1 фут = 0,3048 м = 304,8 мм.

органического вещества ч характер ее изменения с глубиной; 2) общий тип исходного органического вещества, из которого возникли углеводороды, адсорбированные шламом; 3) наличие мигрирующих газов и примерную степень зрелости исходных для них пород.

4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ЦЕЛЯХ КОРРЕЛЯЦИИ

Изотопы углерода уже в течение многих лет используются с целью корреляции. Отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в керогене, экстрагируемом битумоиде и нефти идентичны или только слегка различаются, если эти вещества связаны генетически. Корреляцию нефтей между собой, основанную на изотопном составе углерода, необходимо производить с помощью разгонки сырой нефти на узкие фракции дистиллятов, т. е. на фракции по размерам углеводородных молекул [8]. Другой способ корреляции — метод кривой изотопных типов — базируется на разделении сырых нефтей или битумоидов на фракции, содержащие различные типы молекул, т. е. на насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, гетеросоединения (смолы) и асфальтены [15]. Фракции сырой нефти или битумоида обнаруживают систематическое обогащение изотопом ^{13}C с увеличением полярности или поляризуемости, т. е. фракции насыщенных углеводородов изотопно наиболее легкие, тогда как в асфальтеновых фракциях наблюдается обогащение изотопом ^{13}C . Отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в асфальтенах и керогене очень сходны, если они генетически связаны. Эмпирическую оценку величины ^{13}C в керогене, который послужил источником сырой нефти или битумоида, можно получить путем экстраполяции систематически возрастающих значений отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ во фракциях сырой нефти или битумоида. Корреляция битумоид — кероген (рис. 4) показывает, что фракции битумоида образовались *in situ* и генетически связаны с этим керогеном.

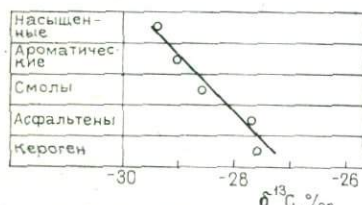


Рис. 4. Корреляция битумоида — керогена в юрских отложениях (Северное море).

Помимо этого, связь между изотопными отношениями углерода в метане, степенью зрелости и типом органического вещества, из которого образовался природный газ, можно использовать для корреляции газов и исходных пород.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ ПО УГЛЕРОДУ В НЕФТЯНОЙ РАЗВЕДКЕ

Применение изотопии углерода в нефтяной разведке основано на корреляционных методах. Они были использованы при корреляции газов с исходными породами в скважинах, пробу-

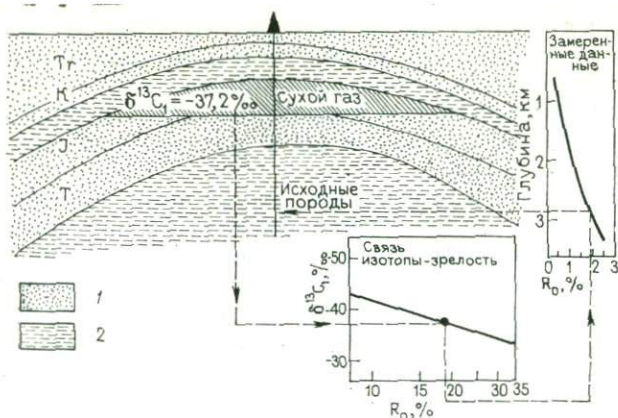


Рис. 5. Изотопная корреляция газов и исходных пород (Канадская Арктика).

1 — пески или песчаники; 2 — черные глинистые сланцы.

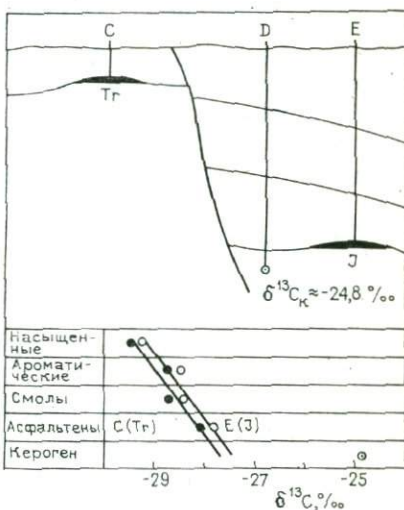


Рис. 6. Корреляция нефтей между собой и нефти с исходной породой (Северное море)

ренных методом «дикой кошки» в Арктике и вблизи побережья Египта, где обнаружены газы в незрелых, зрелых и перезрелых породах. На рис. 5 показан один из таких примеров.

В Арктике в пределах крупной антиклинальной структуры в юрских песках был обнаружен газ. Этот сухой газ мог возникнуть в сравнительно незрелых породах дельтовых фаций нижнемеловых — юрских отложений ($R_0 = 0,5 - 0,65\%$) или в термально перезрелых триасовых черных глинистых сланцах ($R_0 = 1,03 - 2,00\%$). Изотопный анализ дал значение $\delta C_1 = -37,2\%$, что соответствует коэффициенту R_0 для витринита, равному $1,9\%$. Следовательно, этот газ мог образоваться только в триасовых глинистых сланцах на значительной глубине ниже этого горизонта. Геологам-поисковикам стало ясно, что поиски газовых месторождений такого типа должны опреде-

ляться присутствием триасовых глинистых сланцев под предполагаемыми резервуарами и вне связи с органогенными отложениями раннемелового — юрского возраста.

Пример положительной корреляции сырых нефтей и отрицательной корреляции сырой нефти с материнской породой представлен на рис. 6 [16].

Как третичные, так и юрские, сырые нефти характеризуются более или менее идентичными изотопными отношениями, что является убедительным свидетельством общности исходного органического вещества. Однако $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в керогене отклоняется от типичного тренда, тем самым указывая на миграцию из каких-то других мест в оба резервуара.

Использование изотопов углерода при поисках нефти [3, 12] приобретает все большее значение как ценный метод, который может эффективно содействовать разведке углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Degens E. T.* Biochemistry of stable carbon isotopes. In: Organic Geochemistry. Eglington, Murphy, M. T. J. (eds.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1969).
2. *Faber E., Stahl W., Carey B. D.* Anwendung von Isotopenmethoden bei der Exploration auf Kohlenwasserstoffe. Erdöl Kohle, Compendium 77/78, 380—391. Leinfelden Echterdingen: v. Hernhausen (1977).
3. *Fuex A. N.* The use of stable isotopes in hydrocarbon exploration. J. Geochem. Explor. 7, No. 2, 155—188 (1977).
4. *Gutjahr C. C. M.* Carbonisation measurements of pollen grains and spores and their application. Leidse Geol. Meded. 38, Leiden (1966).
5. *Hoefs J.* Stable Isotope Geochemistry. Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1973).
6. *Menendez R.* Composition isotopique du carbone dans les gaz provenant de sondages d'Aquitaine. Bull. Cent. Rech. Pau—SNAP 7, I, 69—81 (1973).
7. *Scalan R. S.* Reservoir analysis, US Patent 3.649.201—14.3 (1972).
8. *Silverman S. R.* Influence of petroleum origin and transformation on its distribution and redistribution in sedimentary rocks. Proc. 8th World Petrol. Cong. 2, 47—54 (1971).
9. *Silverman S. R., Epstein S.* Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. AARG Bull. 42, No. 5, 998—1012 (1958).
10. *Smith B. N., Epstein S.* Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. Plant Physiol. 47, 380—384 (1971).
11. *Stach E., Mackowsky M.—Th., Teichmüller M., Taylor G. H., Chandra D., Teichmüller R.* Coal Petrology. Berlin, Stuttgart: Gebrüder Bornträger (1975).
12. *Stahl W.* Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse von Erdgasen — Reifezeichen ihrer Muttersubstanzen. Erdöl Kohle 28, 188—191 (1975).
13. *Stahl W.* Economically important applications of carbon isotope data of natural gases and crude oil. In: Nuclear Techniques in Geochemistry and Geophysics. Wien: Int. Atomic Energy Agency (1976).
14. *Stahl W.* Carbon and Nitrogen Isotopes in Hydrocarbon Research and Exploration. Chem. Geol. 20, 121—149 (1977).
15. *Stahl W.* Source rock — crude oil correlation by isotopic type-curves. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1573—1577 (1978).
16. *Stahl W., Faber E., Schmitt M.* Carbon isotopes in oil and gas exploration. In: Nuclear Techniques and Mineral Resources 1977. Wien: Int. Atomic Energy Agency (1977).

17. Stahl W., Koch J. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis norddeutscher Erdgase — Reife-merkmal ihrer Muttersubstanzen. Erdöl Kohle 27. 623 (1974).

18. Tissot B., Durand B., Espitalie J., Combaz A. Influence of nature and diagenesis of organic matter information of petroleum. AAPG Bull. 58, No. 3, 499—506 (1974).

Г. НИЛЬСЕН

Изотопы серы

1. ВВЕДЕНИЕ

Сера — шестнадцатый элемент периодической системы, химические свойства которого определяются его положением между кислородом и селеном в шестой группе элементов. Сера имеет четыре стабильных изотопа со следующей относительной распространенностью в земных объектах: $^{32}\text{S} \approx 95\%$; $^{33}\text{S} \approx 0,77\%$; $^{34}\text{S} \approx 4,2\%$; $^{36}\text{S} \approx 0,0017\%$.

Поскольку вариации распространенностей, связанные с фракционированием изотопов, зависят от относительного различия их масс, для характеристики каждого геологического образца однородного изотопного состава достаточно измерить одно значение любого изотопного отношения. Удобнее всего измерять отношения двух наиболее распространенных изотопов, т. е. $R = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Два других отношения $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ представляют интерес только при изучении вземных объектов, где избыточные количества этих наименее распространенных изотопов возникают при ядерных реакциях с космическими лучами высоких энергий.

Изотопные данные для серы обычно публикуются в виде значений $\delta^{34}\text{S}$

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \frac{R_{\text{обр}} - R_{\text{станд}}}{R_{\text{станд}}} \times 1000.$$

В качестве первичного стандарта принята сера троилитной фазы из метеорита Каньон-Дьябло, для которого $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ по общему соглашению [2] принято равным 0,450045 (или $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,22$).

Однако следует иметь в виду, что в ряде ранних публикаций приводятся разные уравнения δ или приведения к нулевой точке. Более того, некоторые советские авторы еще недавно использовали шкалу процентов вместо шкалы промиллей, и в ряде случаев при переводе статей эти разные единицы были спутаны.

На рис. 1 приведена сводка изотопного состава серы в ее типичных природных соединениях. Поскольку изотопные отно-

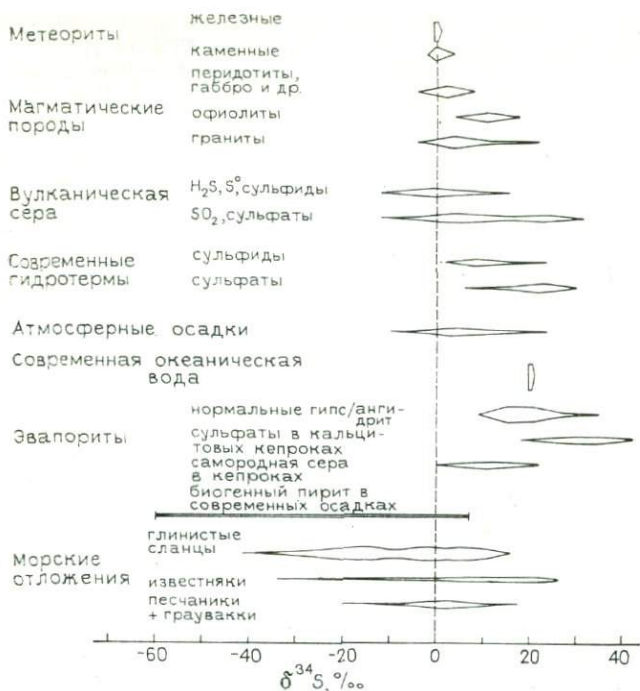


Рис. 1. Распределение $\delta^{34}\text{S}$ в некоторых геохимически важных природных объектах.

шения в троилитной сере согласуются с общими средними отношениями земной серы, величины δ в конкретных образцах можно трактовать как прямое следствие чистого фракционирования элементов по отношению к среднему земному значению.

Все величины δ для проанализированных (вплоть до конца 1977 г.) природных образцов попадают в примерный диапазон от -65 до $+95$ ‰, тогда как 98 % образцов, исследованных в геттингенской лаборатории, лежат в пределах от -40 до $+40$ ‰. Этот «типичный интервал значений δ », охватывающий около 80 ‰, можно сопоставить с данными, известными для других легких элементов, только в случае, если учесть относительную разницу массовых чисел отдельных изотопных разновидностей. При этом получается, что сера представляет собой элемент, характеризующийся наиболее эффективным проявлением процессов фракционирования стабильных изотопов. Это связано с некоторыми особенностями ее химического поведения в условиях, которые господствуют на самых высоких уровнях земной коры.

1. В различных окислительно-восстановительных условиях валентность серы может изменяться от S^{2-} через S^0 до S^{4+} и S^{6+} . Метастабильные комплексы с промежуточной валентно-

стью, такие как S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ могут возникать в процессе слабого окисления растворенного H_2S . Группа S_2^{2-} (или S^{1-}), однако, образует стабильный минерал — пирит FeS — наиболее распространенный на Земле сульфидный минерал осадочных пород.

2. Неорганические восстановительные реакции сульфатов требуют столь высокой энергии активации, что протекают с имеющимися в природе восстановителями лишь при температуре свыше $250^\circ C$, т. е. в глубинных условиях земной коры. Комплексообразование сульфатного иона с ферментами снижает этот барьер и способствует восстановительным реакциям с участием живых клеток. Это — начало «биологического цикла серы», который является причиной большинства вариаций изотопного состава в глобальном масштабе.

3. Сульфиды металлов практически нерастворимы в холодной воде, тогда как растворимость сульфатов (даже $BaSO_4$) достаточно высока, и они ведут себя как мобильная фаза серы на поверхности Земли. Если в породе сульфиды и сульфаты находятся в равновесии, то при любой циркуляции подземных вод из системы будут выноситься растворимые сульфаты. Обычно это приводит также к пространственному разделению изотопов «легкой» и «тяжелой» серы.

4. Такое геохимическое поведение благоприятствует образованию локальных скоплений минералов, содержащих серу — сульфидов или сульфатов в среде с устойчиво более низкой фоновой концентрацией серы. Консолидируясь, такие локальные «резервуары» выдерживают воздействие геологических процессов в геологическом масштабе времени, сохраняя при этом природные соотношения изотопов серы. Большинство данных, представленных на рис. 1, получено именно для таких скоплений различных разновидностей серы.

2. МЕХАНИЗМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ

Фракционирование изотопов серы может происходить в равновесных системах и в ходе кинетических реакций. Типичные системы с изотопным обменом при приближении к равновесному фракционированию следующие: 1) сульфиды и сульфаты в магматических условиях и в гидротермальных флюидах при температурах выше $250^\circ C$ (?); 2) H_2S и SO_2 в вулканических жерлах; 3) растворенные и осаждающиеся сульфидные минералы в гидротермальных флюидах.

В интервале температур, наиболее интересующем нас, коэффициент фракционирования $\alpha_{1,2} = R_1/R_2$ между обменивающимися разновидностями серы в упомянутых системах (1,2) пропорционален $1/T^2$ (К). Как детально объясняется в статье О'Нейла, измеренная разность Δ значений δ в индивидуальных образцах приближенно связана с α следующим образом:

$$\Delta_{1,2} (\text{‰}) = \delta_1 - \delta_2 \approx 1000 \ln \alpha.$$

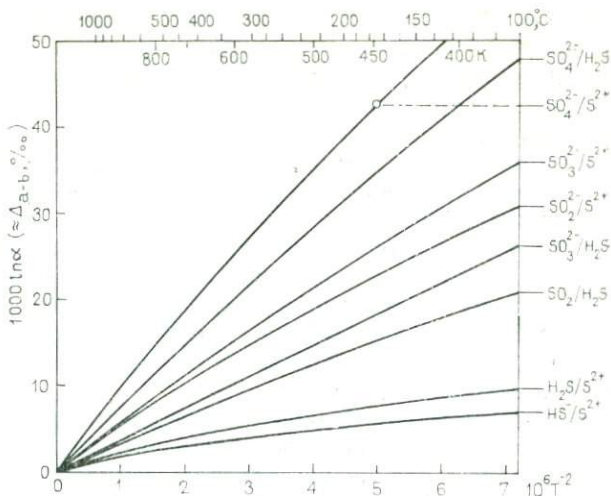


Рис. 2. Рассчитанные температурные кривые «приведенных коэффициентов фракционирования», $1000 \ln \alpha$, для некоторых основных пар соединений серы в условиях изотопного обменного равновесия. По Сакаи, 1977 г.

Кривые на рис. 2 показывают изменение величины $1000 \ln \alpha$ с изменением температуры для некоторых основных соединений серы. По этим кривым можно построить геологические термометры, но интерпретация показаний такого термометра должна проводиться с осторожностью.

Так, например, в большинстве гидротермальных рудных месторождений сульфат-сульфидный термометр показывает слишком высокие «температуры». В ряде случаев это можно трактовать как «закаленное» равновесное распределение изотопов на более глубоких гипсометрических уровнях, но иногда характер распределения величин δ отчетливо свидетельствует о том, что равновесное состояние никогда не достигалось.

Специфический термометр, основанный на изотопном составе серы, существует для пар сульфидов цветных металлов, которые отложены одновременно из общего гидротермального рудного флюида (рис. 3). Этот термометр находит некоторое применение при классификации рудных месторождений. Самые хорошие результаты получены по паре сфалерит—галенит, тогда как пары с пиритом часто дают незакономерно варьирующие значения Δ . По-видимому, сера некоторых пиритов в гидротермальных рудных месторождениях происходит из других источников.

Когда минеральные ассоциации отлагаются в условиях приближения к изотопному равновесию, значения δ могут также указывать на изменения рН и активности кислорода. Вследствие важности такого рода информации для понимания рудоформирующих процессов в данной главе кратко будут рассмотрены

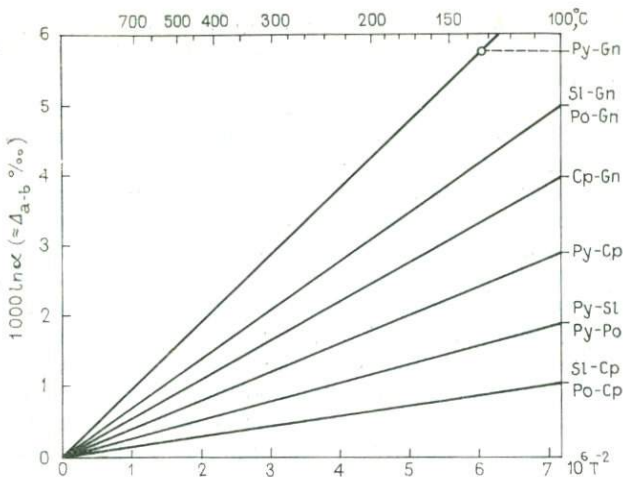


Рис. 3. Калибровочные кривые для «парно-сульфидных термометров».

Предполагается, что каждый из сульфидов находится в изотопно-обменном равновесии с растворенным сульфидом в общем флюиде. Данные получены из расчетов и лабораторных экспериментов.

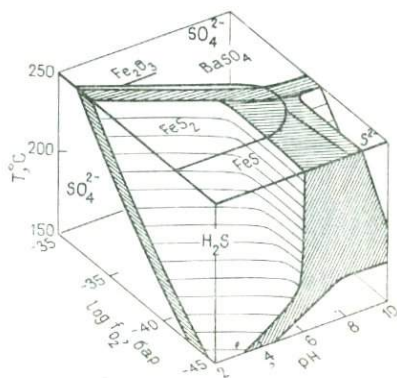


Рис. 4. Разновидности серы в гидротермальной системе при определенных рН, парциальном давлении кислорода и температуре. Данные для диаграммы $\log f_{O_2}-T$ взяты из работы Хельгесона и других источников [18]. Предполагаемый состав флюида: $\Sigma S=0,1$ моль/кг H_2O , $Ba=10^{-5}$ моль/кг H_2O .

теоретические основы таких явлений. Для более детального ознакомления с этими вопросами следует обратиться к работам Сакаи [21], Омото [18] или Рая и Омото [20].

На рис. 4 изображена диаграмма в координатах рН— $\log f_{O_2}$ — T , объединяющая три основных множества с молекулярным H_2S , ионом S^{2-} или сульфатом в качестве преобладающих растворенных разновидностей серы. Переходные зоны, объединенные с телом Y-образной формы, построены таким образом, что в их внутренних частях разделение отдельных разновидностей варьирует между 1 : 10 и 10 : 1. Кроме того, на плоскости, соответствующей температуре 250 °С, показаны поля стабильности пирита, пирротина и барита. Границы рассчитаны для содержания общей серы, равного 0,1 моль/кг H_2O . Увеличение концентрации серы смещает границы, особенно поля пирита, к более высоким значениям рН и более низким f_{O_2} .

Рассмотрим модель рудного флюида с валовым изотопным составом содержащейся в нем серы $\delta_{\Sigma S} \equiv 0$. При температуре

250 °С, pH и $\log f_{O_2} = -38$ около 95 % этой серы будет присутствовать в виде недиссоциированного H_2S и, следовательно, δ_{H_2S} будет примерно равно нулю. Соответствующие значения δ других компонентов можно вывести из рис. 2. Эти результаты представлены на рис. 5, а, где даны также и величины δ ряда основных рудных сульфидов.

Возрастание pH , вызванное взаимодействием кислого флюида с вмещающими карбонатными породами, смещает положение модельного флюида по направлению к полю диссоциированного сульфида. В результате ион S^{2-} становится доминирующей растворенной разновидностью серы, а значение δ для него должно приближаться к нулю. Пока температура остается постоянной, внутрисистемные значения Δ не меняются, а весь набор значений сдвигается к положению, показанному на рис. 5, б. Еще более резкое смещение значений δ происходит при возрастании парциального давления кислорода. Как только флюид входит в поле SO_4^{2-} , т. е. когда большая часть серы окисляется до сульфата, значение δ в сульфате становится равным нулю, и весь набор значений сдвигается в положение, показанное на рис. 5, в. Ясно, что такое смещение имеет место преимущественно в пределах зоны, заштрихованной на рис. 4, когда участие H_2S снижается на порядок величины.

Из рис. 4 видно, что флюид достигает поля сульфатов не только при возрастании парциального давления кислорода, но и при охлаждении. Теоретически окончательная картина распределения δ должна тогда соответствовать «растянутому» ва-

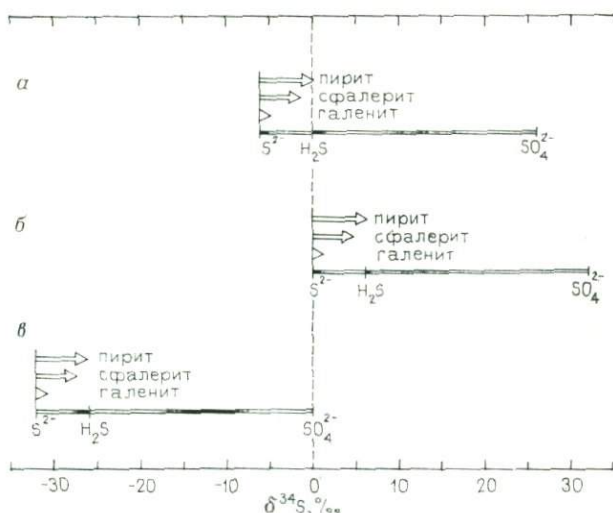


Рис. 5. Значения $\delta^{34}S$ в разновидностях серы во флюиде при изотопном обменном равновесии с $t^o = 250$ °С, $\delta_{\Sigma S} = 0$.

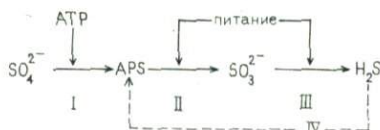
а — $pH < 5$ и $\log f_{O_2} = -36$; б — $pH > 9,5$ и $\log f_{O_2} < -38,5$; в — $\log f_{O_2} > -37$ при высоком pH и возрастании до < -32 в сильно кислом флюиде.

рианту рис. 5, в, т. е. величина δ сульфидов должна стать еще более отрицательной, поскольку коэффициенты фракционирования зависят от $1/T^2$. Фактически же наблюдается, что большинство значений Δ сульфат—сульфид гидротермальных минеральных ассоциаций находятся ниже равновесного значения. Несмотря на эти недостатки, указанная модель получила широкое распространение при интерпретации данных по изотопам серы из гидротермальных рудных месторождений.

Кинетическое фракционирование изотопов серы происходит во всех случаях, когда однонаправленная реакция непосредственно влияет на химические связи серы. Как правило, такая реакция идет быстрее с легким изотопом. Наиболее интересный кинетический механизм, приводящий к фракционированию изотопов серы, действует при бактериальном восстановлении сульфатов.

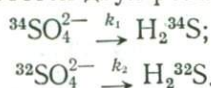
Сульфаты восстанавливаются живыми клетками двояким образом. Во-первых, всем аутоτροφным организмам сера необходима для синтеза специфических органических молекул, например протеинов. Восстановление сульфатов в процессе этого биосинтеза называется «ассимиляционным восстановлением сульфатов». Степенью, контролирующей скорость процесса, является поглощение сульфата и связывание его в комплекс специфическими ферментами. Поскольку энергетический уровень атома серы в этом комплексе почти такой же, как и в растворенном сульфате, не следует ожидать какого-то особого типа фракционирования. Например, органическая сера современных морских организмов обеднена изотопом ^{34}S на 0—5 ‰ по сравнению с окружающими океаническими сульфатами.

Под бактериальным восстановлением сульфатов, однако, обычно понимают «диссимиляционное», или «дыхательное» употребление растворенных сульфатов специфическими бактериями (*Desulfovibrio* и др.). Они существуют исключительно в анаэробной среде и используют сульфат-ион в качестве акцептора электронов (-источник кислорода) в процессе метаболизма. Вследствие гетеротрофной природы эти бактерии не могут использовать образующийся H_2S для биосинтеза и выделяют его в окружающую среду. Цепочка реакций может быть представлена следующей схемой:



где ATP — аденозинтрифосфат, ARS — аденозин пятифосфосульфат. Более детальную информацию по этому вопросу читатель может получить в работе [8].

Фракционирование изотопов серы в ходе этого процесса зависит от различия скоростей двух реакций



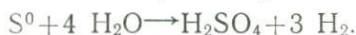
Индивидуальные скорости k_1 и k_2 всей цепи определяются самой медленной ее ступенью, и поэтому k_1/k_2 также зависит от изменения энергетических уровней химических связей серы, происходящего на этой ступени, контролирующей скорость. В нормальных условиях — это ступень II, т. е. разрыв первой связи S—O. Теоретический расчет дает тогда значение $k_1/k_2 \approx \approx 0,975$. По терминологии, используемой в «равновесном фракционировании», k_1/k_2 называется «коэффициентом мгновенного фракционирования α^* ». С использованием приведенного выше значения k_1/k_2 разность Δ между сульфидом и сульфатом должна быть равна

$$\Delta_{\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_4^{2-}} \approx 1000 \ln \alpha^* \approx -25 \text{ (‰)}.$$

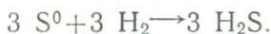
Величины такого порядка получены на лабораторных культурах, но на иерархию скоростей реакции могут существенно повлиять параметры среды. Так, экстремально низкая концентрация сульфата или аномально высокий приток питательных веществ делают ступень I процессом, определяющим скорость, и сводят чистое фракционирование к нулю. Более детально это рассматривается Кемпом, Тодом [12] и Мак-Криди и др. [14].

Бактериальная активность в природе отличается от таковой в лабораторных условиях, в частности, гораздо более медленными скоростями роста и, следовательно, гораздо более медленным оборотом серы через клетку. Тогда ступень IV, обратная реакция между энзиматически связанными разновидностями серы [26], может играть важную роль и приводить к некоторой реакции обменного равновесия между связанными в комплекс разновидностями. Поэтому значения $\Delta_{\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_4^{2-}}$ в природных объектах часто превышают отметку -25 ‰ и могут достигать -65 ‰ .

Для полноты изложения следует добавить, что кинетические процессы не всегда ведут к образованию легких сульфатов и тяжелых сульфатов. Когда окисление представляет собой ступень, контролирующую скорость, реакция будет, напротив, приводить к образованию легких сульфатов и тяжелых сульфидов. Такие картины распределения величин δ наблюдаются в каменных метеоритах (см. раздел 3). Возможно, что они обусловлены реакцией окисления элементарной серы водой [13]:



Выделяющийся водород вступает в реакцию тогда с другими атомами серы:



3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В МЕТЕОРИТАХ И ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ

Метеориты и лунный материал представляют собой единственные объекты, для которых при изучении изотопного состава серы можно полностью исключить влияние биологического фракционирования.

Все опубликованные значения $\delta^{34}\text{S}$ для троилитной серы железных метеоритов попадают в интервал значений от $-0,5$ до $+1,3$ ‰ по нашей шкале величин δ . Даже значения δ для метеорита Каньон-Дьябло колеблются в пределах десятых долей промилле, и этот разброс можно только частично отнести на счет экспериментальных погрешностей. Тем не менее, стандартный образец метеорита Каньон-Дьябло является наиболее представительным для среднего изотопного состава серы в той части Вселенной, откуда происходят все наши образцы.

Значения δ в каменных метеоритах тоже группируются вокруг нуля, хотя общий их разброс значительно шире (см. рис. 1). Сульфаты, как правило, являются изотопно более легкими с экстремумом δ около -6 ‰, а сульфиды — более тяжелыми с максимумом δ около $+3$ ‰. Причины такого «неправильного» поведения обсуждались выше.

Земные магматические породы основного состава предположительно мантийного генезиса имеют величины δ , близкие нулю при наиболее вероятном среднем значении $+1$ ‰ (см. рис. 1), тогда как кислые породы обнаруживают более широкий интервал значений δ . Среднее значение составляет почти $+2$ ‰, но в некоторых гранитах содержатся сульфиды со значением δ вплоть до $+30$ ‰, что может быть связано с захватом серы осадочного генезиса.

На концентрацию и изотопный состав серы офиолитов, образующихся при спрединге океанического дна, вероятно, тоже оказывает влияние привнос серы из морской среды (см. рис. 1).

4. ОСАДОЧНЫЙ ЦИКЛ СЕРЫ

Важность процесса вариаций изотопного состава серы в осадочной оболочке Земли обусловлена большим количеством серы, сконцентрированной в осадках, и крайне широким диапазоном значений δ в большинстве отложений. С одной стороны, примем в первом приближении, что средние содержания серы в осадках выше почти на порядок, чем в магматических и метаморфических породах. С другой стороны, поскольку общая масса осадочных пород составляет только 10 ‰ от массы земной коры, в осадочной оболочке сосредоточено около половины всей серы, содержащейся в земной коре.

В масштабе геологического времени эта сера очень интенсивно циркулирует в пределах разных частей внешней коры. На поверхности Земли сульфиды при выветривании быстро

превращаются в сульфаты, а последние переносятся речными потоками в океан. Среднее время пребывания их в океане составляет 10^7 лет, после чего они поступают в осадки — либо непосредственно в виде сульфата, либо после бактериального восстановления в виде сульфида. Отложения находятся на глубине в среднем в течение 10^8 лет, после чего выводятся на поверхность, и цикл начинается снова.

Сильное фракционирование изотопов серы на океаническом дне, где происходит бактериальное восстановление сульфатов, разделяет растворенные морские сульфаты на восстановленную легкую фракцию, входящую в осадок в виде пирита, и тяжелую фракцию, остающуюся в виде невосстановленного сульфата. В солеродных бассейнах тоже отлагаются и играют эпизодическую роль массы сульфатов, подобно гипсу или ангидриту на континентах.

Ниже мы более детально остановимся на некоторых аспектах круговорота серы. При этом всегда необходимо учитывать тот факт, что процессы изотопного фракционирования серы на поверхности Земли оказывают сильное влияние на породы более глубоких уровней коры, которые вступают в контакт с поверхностным материалом либо при глубоком захоронении, либо при субдукции осадков, либо при циркуляции глубинных растворов.

5. ОКЕАНИЧЕСКАЯ ВОДА И ЭВАПОРИТЫ

Сульфаты современной океанической воды характеризуются довольно однородным значением $\delta \approx 20$ ‰. При отложении сульфатов эвапоритов происходит весьма незначительное изотопное фракционирование серы, и тем самым в них сохраняется δ_{SO_4} — морской воды, поступающей в солеродный бассейн. Систематические вариации изотопного состава серы в пределах океанических резервуаров на протяжении истории Земли устанавливаются по значениям δ в морских эвапоритах разного геологического возраста (рис. 6).

Предполагается, что эти вариации вызваны крупными изменениями водных запасов отдельных бассейнов: в периоды высокой биологической активности величина δ в морях возрастает; при продолжительном выветривании в океан поступают дополнительные количества легкой континентальной серы. Высокая активность бактерий, восстанавливающих сульфаты, определяется благоприятной палеогеографической обстановкой (например, краевые бассейны в гумидной зоне) и высокой исходной органической продуктивностью. В периоды, характеризовавшиеся высокими значениями δ морской воды (кембрий, девон и др.), были широко развиты отложения, богатые углеродом, и накапливались промышленные запасы нефти или битумов. Обширное выветривание возможно только в периоды возрастающей орогенической активности. Отчетливо выражен-

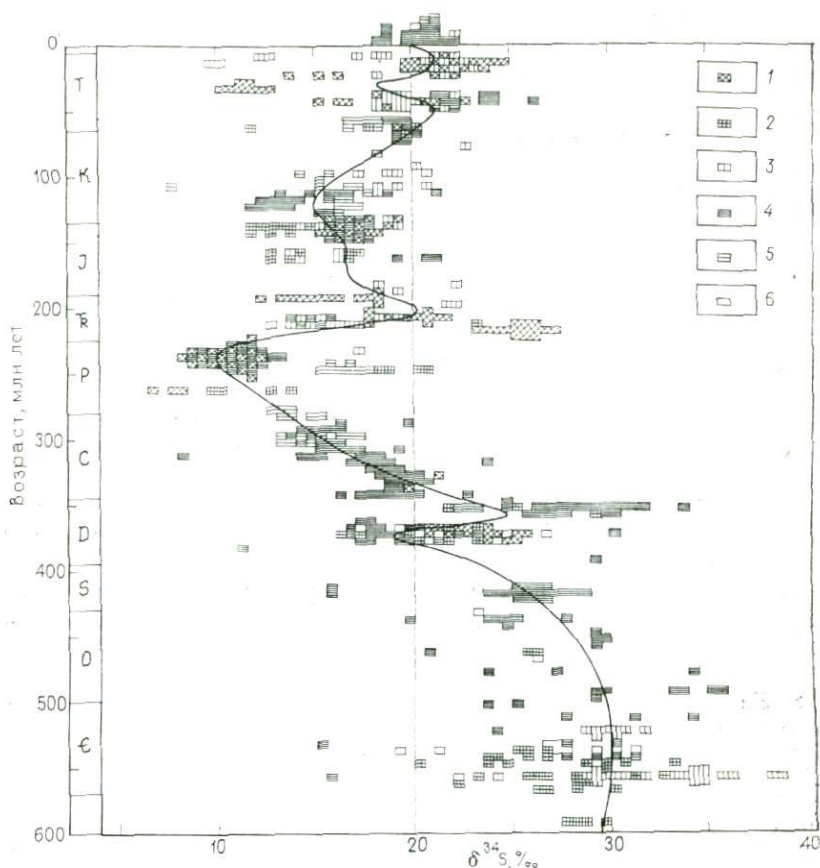


Рис. 6. Значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфатах эвапоритов (гипс-ангидрит) различного геологического возраста и предполагаемая «возрастная кривая» вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в Мировом океане.

Диаграмма построена на основании более 1000 первичных данных, полученных в разных лабораториях. Для перми каждый прямоугольник соответствует более чем десяти образцам из разных мест.

1 — Центральная Европа; 2 — СССР; 3 — Средний Восток + Индия + Пакистан; 4 — Северная Америка; 5 — Южная Америка + Центральная Америка; 6 — Австралия.

ное снижение величины δ от девона до перми совпадает по времени с варисским орогенезом.

Если принять, что начальная величина δ в океане составляла $+20\text{‰}$, а приток окисленных сульфидов характеризовался значением δ , равным -20‰ , то потребовалась бы добавка, равная примерно $\frac{1}{3}$ от исходного количества серы для того, чтобы понизить δ в океаническом сульфате до $+10\text{‰}$ — величины, соответствующей пермскому времени. Необходимое количество молекулярного кислорода при этом соответствует по порядку величины содержанию кислорода в современной

атмосфере. Отсюда следует, что крупные изменения в круговороте серы должны оказывать сильное воздействие на бюджет атмосферного кислорода и наоборот.

6. ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Концентрация и изотопный состав серы в осадочных породах в целом определяются следующими источниками и процессами.

1. Сульфиды обломочного материала.
2. Осаждение гипса (ангидрита) при испарении морской воды.
3. Захват растворенного сульфата в поровые пространства неконсолидированных осадков.
4. Бактериальное восстановление сульфатов в условиях (частично) «открытой системы» в самых верхах осадочной оболочки.
5. Бактериальное восстановление сульфатов поровых вод в условиях «закрытой системы» на более глубоких уровнях ниже поверхности осадка.
6. Бактериальное восстановление сульфатов из грунтовых вод, просачивающихся через горизонты, богатые органическим веществом.
7. Отложение органического вещества, содержащего серу.
8. Растворение и вынос сульфатов дождевой водой или грунтовыми водами.
9. Окисление сульфидов дождевой водой или аэрированными грунтовыми водами и их переотложение в виде гипса, алунита и т. д.

Большая часть осадочной серы образуется под действием процессов (пп. 2—5). Механизм (п. 4) в совокупности с постепенным переходом его в механизм (п. 5) по мере погружения на более глубокие уровни играет важную роль для понимания характера распределения $\delta^{34}\text{S}$ в глинистых осадках. Накопление ощутимых количеств биогенных сульфидов требует не только значительного притока растворенных сульфатов и питательных веществ, но также и «ловушек» для H_2S , что удерживает концентрацию последнего ниже уровня отравления. На поверхности раздела окислительной и восстановительной сред метаболизирующие H_2S бактерии (*Beggiatoa* и др.) могут играть эту роль, но глубже в восстановительной зоне осадков H_2S может быть связан только путем реакции с железом (или другими тяжелыми металлами). Глинистые осадки, глинисто-сланцевые минералы которых покрыты рубашками оксидов железа из континентальных поверхностных потоков, являются, таким образом, наиболее вероятным местом накопления высокосульфидных образований.

Высокая проницаемость самого верхнего осадочного слоя способствует эффективному обмену растворенных сульфатов

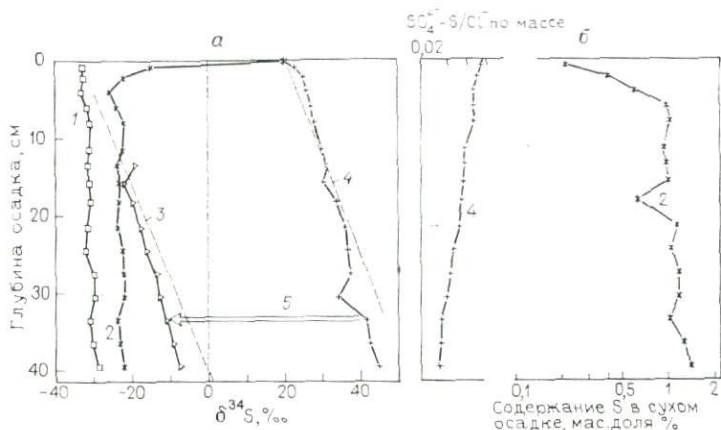


Рис. 7. Вариации $\delta^{34}\text{S}$ (а) и увеличение концентрации S(б) в современных морских осадках Балтийского моря в районе Киля [11].

1 — сульфид в осадке; 2 — общее содержание серы в осадке; 3 — сульфид поровой воды; 4 — сульфат поровой воды; 5 — мгновенное фракционирование.

с вышележащей колонкой воды, вследствие чего сульфат, из которого часть легких изотопов уже перешла в осадок, может заместиться «свежим» сульфатом с исходным соотношением изотопов серы. Таким образом, на стадии «открытой системы» в осадке может накопиться большое количество легких биогенных сульфидов. Когда донные воды застаиваются и теряют значительную часть растворенного молекулярного кислорода при метаболизме аэробных организмов, осадок приобретает восстановленный характер почти на всю мощность до самых верхних миллиметров, а бактерии оказываются способными аккумулировать до 10 000 мкг/г сульфидной серы со значениями δ на 50—60 ‰ ниже, чем в морских сульфатах [27, 11]. Эта (отчасти) открытая зона, однако, заканчивается на глубине около 6 см. Ниже этого уровня осадок становится «закрытой системой» для сульфатов, т. е. только поровые сульфаты остаются доступными для восстановления.

Различное поведение серы в зонах открытых и закрытых систем иллюстрируется профилями рис. 7. Концентрация серы (справа) увеличивается, и значение δ общей серы (слева) все больше и больше начинает определяться легкими биогенными сульфидами в самых верхних 6 см. На больших глубинах обе эти величины остаются довольно постоянными, но бактериальное поглощение сульфатов продолжается, и изотопное $R_t = {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ в невосстановленных сульфатах определяется уравнением Релея:

$$R_t = R_0 f^{(\alpha^* - 1)},$$

где R_0 — первичное значение, а f — доля сульфата, оставшаяся в растворе.

Процесс (п. 7) играет подчиненную роль. В живых клетках типичное S/C составляет примерно 1 : 100, и потому вклад органической серы не должен превышать 1 % от $C_{\text{орг}}$ в осадке. Однако в большинстве осадков, богатых серой, S/ $C_{\text{орг}}$ находится в интервале 1 : 10 и может достигать даже 1 : 1, тем самым свидетельствуя о том, что вклад органической серы в общее ее количество составляет лишь 1—10 %.

Процесс (п. 6) часто приводит к образованию сульфидных конкреций с сильно варьирующими (преимущественно отрицательными) значениями δ или с зональным их распределением. Формационные воды в бактериально активной среде характеризуются переменными (преимущественно положительными) значениями δ ; конкреционные бариты часто обнаруживают отчетливую зональность величин δ .

7. АТМОСФЕРНАЯ СЕРА

Длительность пребывания серы в атмосфере относительно невелика. H_2S и SO_2 окисляются до сульфатов, которые задерживаются частицами аэрозолей, но затем быстро вымываются осадками. Концентрация серы в атмосфере поддерживается морской водяной пылью, осажденной на аэрозолях ($\delta \approx +20 \text{‰}$), и биологическим образованием H_2S , меркаптана, диметилсульфида и др. (величины δ переменные и обычно отрицательные, хотя иногда колеблются около нуля). Вулканические ингаляции (тоже с глобальным средним значением δ около нуля) рассматриваются как «первичный» источник большей части серы в верхних горизонтах земной коры, но вклад их в современное содержание серы в атмосфере невелик и составляет всего несколько процентов. В высокоиндустриальных районах загрязнение среды, вызванное сжиганием ископаемого горючего, а в отдельных местах химическим производством (особенно обжиганием сульфидов), затмевает все эти природные поступления, и в глобальном масштабе уровень содержания антропогенной серы превышает ее количество, даваемое природными источниками. Поскольку пределы значений δ возможных источников атмосферной серы известны, кажется разумным принять изотопный состав серы атмосферных осадков или аэрозолей в качестве «отпечатка пальцев», позволяющего идентифицировать источники промышленного загрязнения атмосферы. В печати уже появились некоторые результаты успешного применения этого метода, в частности, работа Грея и Йенсена [9]. В высокоиндустриальных районах, однако, такие локальные эффекты будут обычно замаскированы фоновыми загрязнениями из разнообразных источников с изменчивым характером распределения δ , зависящим, например, от переменного происхождения сжигаемого горючего.

8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ НА КОНТИНЕНТАХ

Сульфаты в озерных и речных водах могут образовываться за счет выветривания сульфидов и сульфатов на площади водосбора. В условиях гумидного климата с широко развитыми процессами выветривания вклад этого источника значительно превышает приток сульфатов из атмосферных осадков, но в условиях аридного климата или в прибрежно-морских регионах вклад атмосферного источника может преобладать.

Значения δ в сульфатах пресноводных бассейнов обычно близки к нулю, тогда как многие внутриконтинентальные соленые бассейны (Мертвое море, Каспийское море, оз. Грейт-Солт в штате Юта и др.) характеризуются значениями δ в интервале 10—15 ‰. Однако поскольку концентрация сульфатов низка, бактериальные восстановительные реакции в придонных илах или на более глубоких уровнях расслоенных водных масс могут коренным образом изменить картину распределения δ .

9. ГРУНТОВЫЕ ВОДЫ

Содержание сульфатов в грунтовых водах варьирует от нуля до насыщенных растворов. В питьевой воде концентрация сульфатов должна находиться в пределах 0—10 мг/л, но это наблюдается чрезвычайно редко, и во многих районах считается допустимым их содержание даже более 100 мг/л. В связи с этим механизм возникновения таких высоких концентраций сульфатов представляет первостепенный интерес для специалистов, занимающихся поисками грунтовых вод.

Так как содержания сульфатов в большинстве грунтовых вод слишком высоки, чтобы их можно было объяснить притоком из атмосферы, то эти сульфаты должны происходить непосредственно из системы водоносных горизонтов, т. е. возникать в результате растворения сульфатных пород (эвапоритовых гипса и ангидрита) или окисления сульфидов в ходе выветривания. Атмосферный источник может преобладать только в прибрежно-морских районах или в условиях аридного климата, где большая часть дождевой воды вновь испаряется, не достигнув уровня грунтовых вод. Все эти разные механизмы поглощения серы можно различить посредством изучения ее изотопного состава в растворенных сульфатах, а в случае выщелачивания эвапоритов величина $\delta^{34}\text{S}$ позволяет даже выделять эвапориты разного возраста. На рис. 8 сведены некоторые результаты таких исследований.

Когда сульфатсодержащие грунтовые воды проникают в горизонты, богатые органическим веществом, в процессе бактериального восстановления сульфатов образуется H_2S . Поскольку H_2S интенсивно поглощается тяжелыми металлами, активность бактерий на глубине фиксируется только по сниженным концентрациям сульфатов и повышенному значению $\delta^{34}\text{S}$. Если

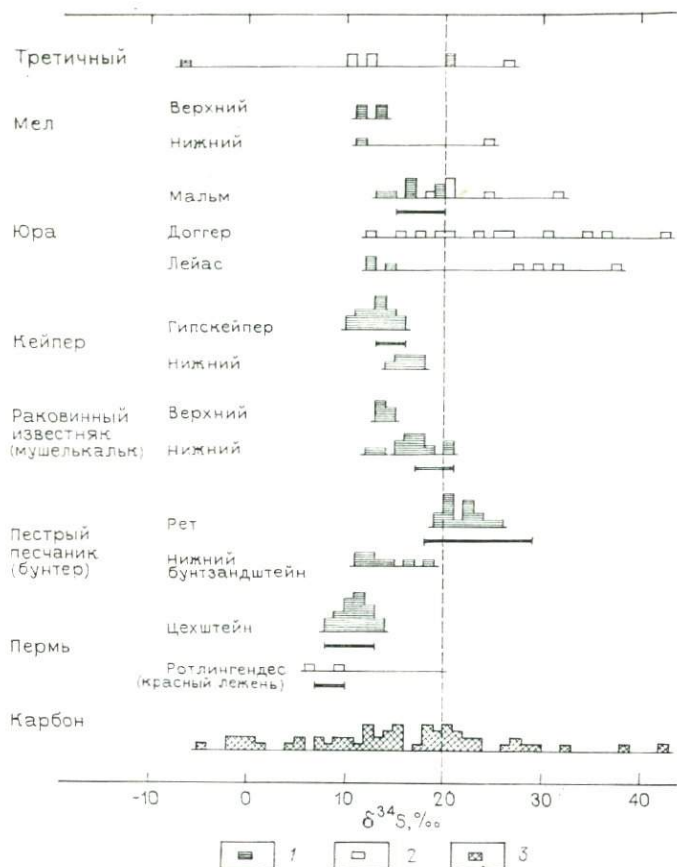


Рис. 8. Гистограммы значений $\delta^{34}\text{S}$ растворенных сульфатов грунтовых вод из водоносных горизонтов различного геологического возраста (ФРГ). Жирные масштабные полоски под гистограммами показывают диапазоны значений δ в сульфатах эвапоритов, развитых на тех же стратиграфических уровнях.

1 — питьевая и минеральная вода; 2 — нефтяная рапа; 3 — рудничная вода.

массу грунтовых вод можно рассматривать как «закрытую систему», то механизм фракционирования описывается уравнением Релея (см. выше). При количественных расчетах нужно знать два из этих трех параметров: исходное значение δ (или R_0), долю f непрореагировавшего сульфата или коэффициент мгновенного фракционирования α^* . В примере, показанном на рис. 9, это предположение выполняется для параметров R_0 и f . Происходит грунтовая вода из «современной» воды Северного моря, которая в виде катастрофической приливной волны в средние века проникла в третичные отложения вблизи северо-западного побережья ФРГ. Эти отложения содержат про-

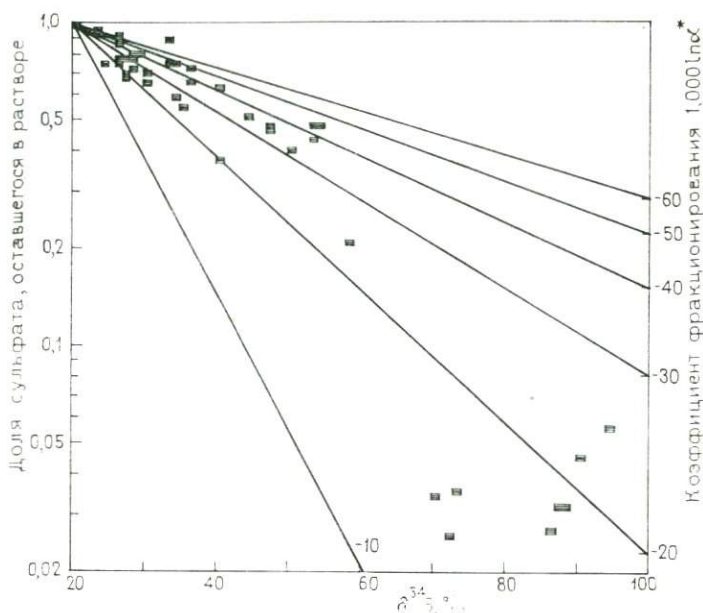


Рис. 9. Релеевское фракционирование, обусловленное бактериальным (диссимильаторным) восстановлением сульфатов в «закрытой системе».

Кривые рассчитаны по уравнению Релея и представляют собой почти прямые линии, так как шкала значений δ приблизительно логарифмическая. Прямоугольники — значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфатах грунтовых вод (район Виттмунде, вблизи Вильгельмскена, побережье Северного моря).

слои торфа с многочисленными линзами грунтовых вод, «запечатанными» глинистыми горизонтами. Несмотря на разбавление пресной водой, для каждой из этих «замкнутых» линз можно определить значение f из $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ и тем самым вычислить или непосредственно отыскать на диаграмме величину α^* .

В отсутствие тяжелых металлов H_2S остается в растворе, и грунтовые воды могут выходить на поверхность в виде «серных источников». Из рис. 10 виден специфический характер изотопных отношений серы в таких источниках: сульфаты грунтовых вод в этой области образуются в основном за счет окисления при выветривании пиритонесных битуминозных сланцев раннеюрского возраста. По сравнению с величиной δ в исходной морской воде этот пирит обеднен изотопом ^{34}S на 30 ‰. Когда современная грунтовая вода мигрирует в восстановительную среду, восстановители сульфатов образуют H_2S и приводят к дальнейшему фракционированию изотопов серы еще на 30 ‰. В других местах такой механизм «дозированного» фракционирования дает H_2S со значениями δ вплоть до от -60 до -65 ‰, которые являются наиболее низкими из всех известных для природных образцов.

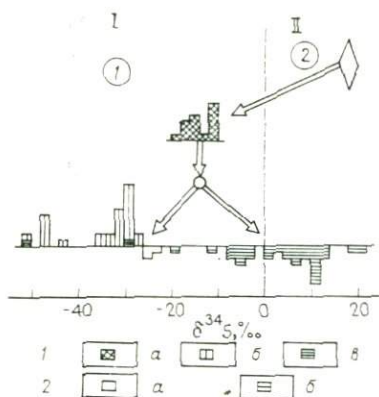


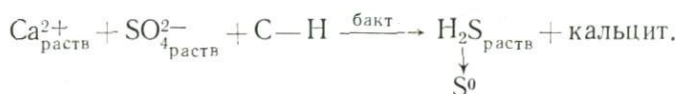
Рис. 10. Дозированное фракционирование изотопов серы в гидрологической системе в условиях обширного выветривания осадочных сульфидов и современного образования H_2S за счет бактериальной активности в серных лечебных источниках Себастьянвейлер-Спа (ФРГ).

I — водоносный горизонт — посейдонские глинистые сланцы лейаса—эpsilon; II — юрский океан; 1 — выше базисной линии; а — пирит; б — H_2S ; в — S^0 ; 2 — ниже базисной линии: а — гипс; б — диссоциированный SO_4^{2-} .

10. САМОРОДНАЯ СЕРА

Самородная сера обычно встречается там, где H_2S достигает уровня аэрированных поверхностных вод. Такой H_2S может окисляться либо неорганическим путем, либо при посредстве «серных бактерий» (*Thiobacillus*, пурпурные бактерии) с пренебрежимо малой степенью фракционирования. Биогенный H_2S , как правило, легкий, равно как и продукт его окисления S^0 . В процессе миграции H_2S и S^0 в значительной степени гомогенизируются по изотопному составу.

Восстанавливающие сульфат бактерии в кепроках соляных куполов получают питание из непосредственного окружения, вызывая тем самым интенсивное возрастание δ в ассоциирующих кристаллах гипса (см. рис. 1). Они питаются органическим веществом (компонентами нефти?), мигрирующим верхом по бортам соляного купола. Метаболические реакции, в которых символами C—H обозначены некоторые неизвестные органические соединения, идут по схеме:



Сам механизм окисления не совсем ясен, но в итоге гипсовый кепрок преобразуется в кепрок, сложенный кальцитом, содержащим серу, причем углерод такого карбоната происходит из органического вещества. Это удостоверяется низкими значениями $\delta^{13}C$ новообразованного кальцита. Когда H_2S возникает в условиях «закрытой системы», δ общей массы сульфидов приближается к величине δ исходного сульфата, когда сульфат полностью израсходован. В связи с этим при поисках серы различие значений δ для S^0 и неизменяемого сульфата является показателем эффективности бактериальной деятельности, а следовательно, и ожидаемых запасов серы.

В вулканических фумаролах, или сольфатарах, содержатся значительные количества серы. На глубине соотношение между H_2S и SO_2 контролируется температурой и f_{O_2} . Добавочный доступ кислорода способствует образованию элементарной серы и тиокомплексов, которые взаимодействуют друг с другом при интенсивном фракционировании изотопов серы.

11. НЕФТЬ, ГАЗ И УГОЛЬ

Живые организмы нуждаются в сере как в основной составной части некоторых компонентов клеток (протенны, энзимы и т. д.). Среднее содержание серы в большинстве организмов составляет $\leq 1\%$. Поглощение этой серы при «ассимиляционном восстановлении сульфатов» сопровождается незначительным фракционированием изотопов серы. Сразу же после захоронения S/C в неживом органическом веществе начинает возрастать, а изотопный состав серы изменяться, приближаясь к изотопному составу вмещающих пород [17]. Некоторые соединения в разлагающемся органическом веществе легко реагируют с элементарной серой:



Вследствие этого органическое вещество, заключенное в морских отложениях, является наиболее вероятным исходным материалом нефтей с высоким содержанием серы, «типичный интервал значений δ », в которых на 10—20 ‰ ниже, чем для одно-возрастной морской воды (рис. 11, а).

При повышенных температурах серно-органические молекулы, с одной стороны, вступают в процесс крекинга вместе с более тяжелыми углеводородами, и сера выделяется в виде H_2S . Этим объясняются часто наблюдаемые высокие концентрации H_2S в сырых газах. С другой стороны, органические вещества также обеспечивают неорганическое восстановление сульфатов при достаточно высоких температурах ($\sim 250^\circ C$). В результате эти эффекты накладываются друг на друга, и их интерпретация возможна не во всех случаях.

Угли тоже поглощают большую часть серы в ходе диагенеза или более поздних событий. Угли континентального (внутриконтинентальных отложений) происхождения, по-видимому, содержат меньше серы, чем те, которые образуются на прибрежных заболоченных низинах, но это различие может исчезнуть, если пласты незрелых углей пропитаются грунтовыми водами, богатыми сульфатами. В Рурском бассейне ФРГ, например, концентрация серы в грунтовых водах и угольных пластах, ве-

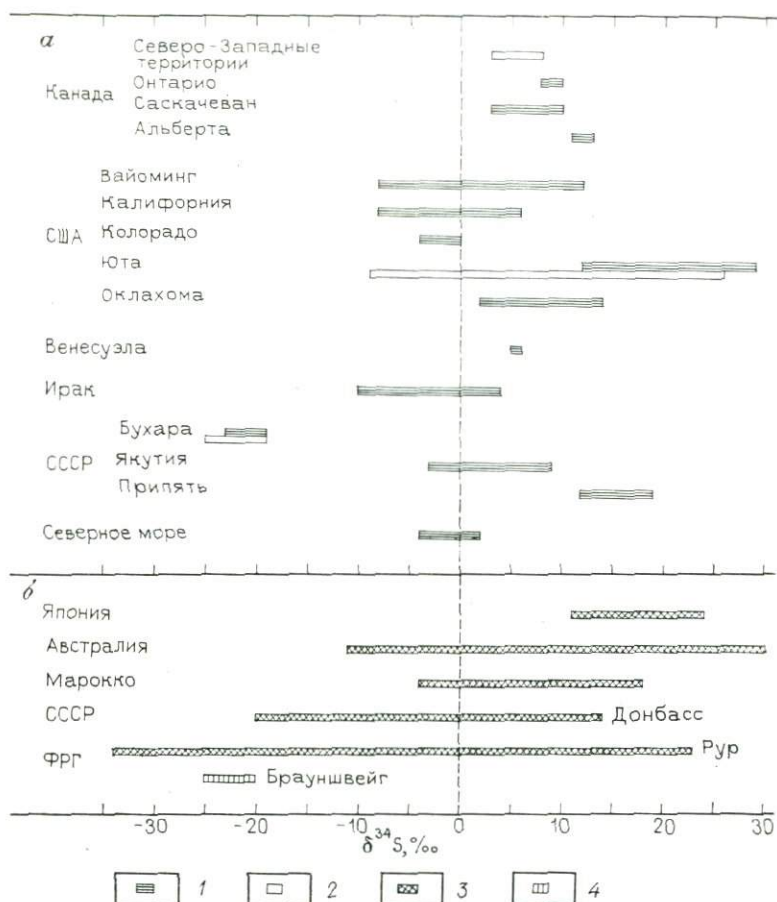


Рис. 11. Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ в горючих ископаемых разного генезиса: органически связанная сера в углеводородах некоторых крупных нефтяных полей (а); сера в угольных пластах, встречающаяся главным образом в виде пирита (б).

1 — нефть; 2 — асфальт/битум; 3 — уголь; 4 — лигнит.

роятно, контролируется в гораздо большей степени протяженностью вышележащего цехштейнового (пермского) эвапоритового бассейна, нежели палеогеографической обстановкой в ходе продуктивного века в карбоне (см. рис. 11, б).

12. ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХИМИЮ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ В РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Наиболее примечательным результатом ранних исследований, проведенных в 1949—1953 гг., было установление различий изотопных характеристик серы магматического и биологического

ческого происхождения. Кратко это можно сформулировать следующим образом: сера из магматических пород характеризуется узким интервалом значений δ , группирующихся вокруг нуля, а биогенная сера — более широким разбросом δ при преобладании легких сульфидов и тяжелых сульфатов. В это время представлялось резонным принять эту схему для классификации рудных месторождений, и в первые два десятилетия изучения изотопного состава серы большинство измерений выполнялось для руд. Однако после накопления в этот период большого числа данных стало очевидным, что указанная выше схема слишком упрощенная и не может объяснить природных вариаций распределения изотопов серы. Благодаря работам Сакаи, удалось выявить теоретические основы поведения изотопов серы в гидротермальных флюидах, но распространение современных представлений в область геохимии стабильных изотопов на рудные месторождения следует считать с того момента, когда Хирочи Омото [18] применил идеи Сакаи при комплексной обработке результатов изотопного анализа серы и углерода в рудном флюиде.

Несмотря на большое внимание, которое привлекают вопросы, обсуждавшиеся в предыдущих главах, сегодня еще многие публикации, содержащие данные по изотопному составу серы, посвящены рудным месторождениям. Работа в этой области была до некоторой степени основной ветвью научных исследований и внесла значительный вклад в развитие современных представлений о переносе и накоплении металлов. Многие исследования, однако, были нацелены и на поиски. К концу 1977 г. число публикаций по изотопному составу серы в рудных месторождениях превысило 400 наименований, но только немногие из них включены в список цитированной в настоящей статье литературы. Однако читатель может найти много ссылок в книге В. Гриненко и Л. Гриненко [10] или в обзорных работах Нильсена [16], Рая и Омото [20], Сангстера [22], Шварца и Берни [23].

13. МАГМАТИЧЕСКИЕ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Анализ кривых на рис. 2 показывает, что фракционирование серы в диапазоне температур, свойственных магматическим процессам, должно быть незначительным. Следовательно, можно считать, что в рудах, возникших при сегрегации магматических расплавов, значения δ близки нулю. Такая картина наблюдается, например, в пентландитовых ассоциациях массива Садбери и других расслоенных интрузий, где «типичный интервал значений δ » лежит в пределах от 0 до +5 ‰ (рис. 12). Аналогичный интервал характеризует сульфидные руды карбонатитового штока в районе Палабора Трансваальской провинции ЮАР.

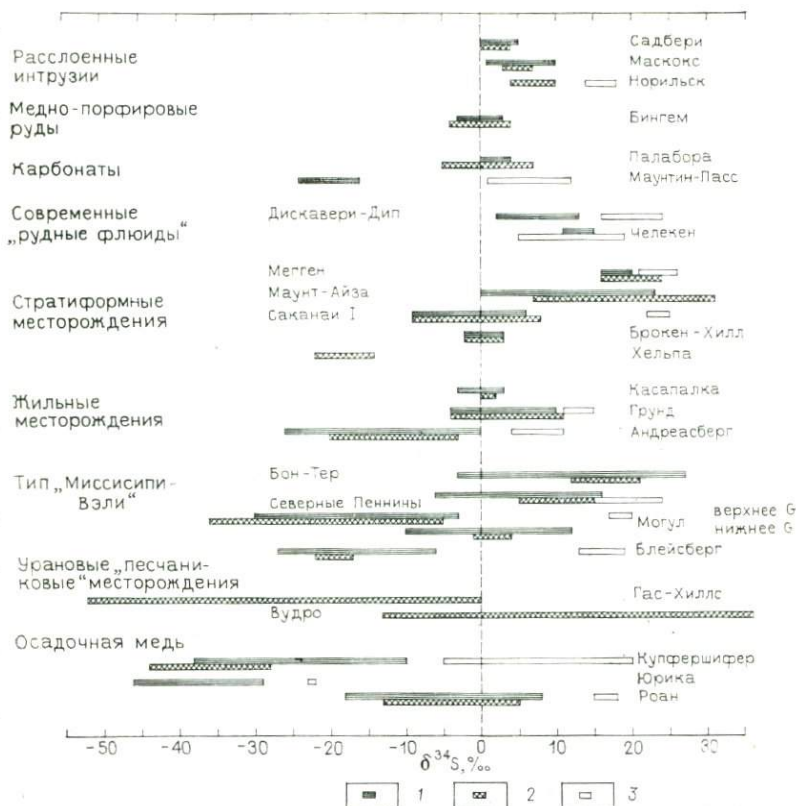


Рис. 12. Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах и сульфатах рудных месторождений разного генетического типа.

Местонахождение рудников: Садбери (Онтарио, Канада); Маскокс (Северо-Западные территории, Канада); Норильск (северо-запад Сибирской платформы, СССР); Бингем (шт. Юта, США); Палабора (ЮАР); Маунтин-Пасс (шт. Калифорния, США); скв. Дискавери-Дип (срединный желоб Красного моря); п-ов Челекен (Каспийское море, СССР); Мегген (ФРГ); Маунт-Айза (шт. Квинсленд, Австралия); Саканаи I (руда типа Куроко) (Хонсю, Япония); Брокен-Хилл (шт. Новый Южный Уэльс, Австралия); Хельпа (Югославия); Касалапка (Перу); Грунд и Андреасберг (массив Гарц, ФРГ); Бон-Тер (шт. Миссури, США); Северные Пеннины (северная Англия); Могул (Силвер-Майнс Компани, Ирландия); Блейсберг (Каринтия, Австрия); Гас-Хиллс-Дистрикт (шт. Вайоминг, США); Вудро-Майн (шт. Нью-Мексико, США), Купфершифер (образцы из различных мест, преимущественно на севере ФРГ); Юрика-Майн (шт. Нью Мексико, США); Роан (Замбия).

1 — сульфиды цветных металлов; 2 — пирит; 3 — сульфаты.

Когда магматические породы интродуцируют осадочные толщи, градиент концентрации серы часто направлен от вмещающей породы к интрузивной. Сера из окружающих образований может мобилизоваться и реагировать с силикатами магматического расплава. Так, в районе г. Норильска интрузия, прорывающая девонские породы с многочисленными линзами ангидрита, характеризуется значениями δ в пиритовых рудах от +7 до +10 ‰ (см. рис. 12).

Большинство рудных залежей формируются на гидротермальной стадии, т. е. металлы и сера переносятся флюидом или водной фазой и отлагаются при охлаждении или других воздействиях, когда происходит превышение произведения растворимости. Интрузии могут быть поставщиками рудных компонентов либо просто выполнять роль «тепловой машины», которая приводит в действие процесс конвекционной циркуляции в пределах гидротермальной системы и способствует извлечению металлов на глубине.

Обширную информацию о природе гидротермальных флюидов предоставляет изучение флюидных включений. Однако металлоносные термальные воды поднимаются к поверхности до настоящего времени и могут быть изучены непосредственно. Интервал значений δ , установленный, в частности, для образцов, отобранных в срединном желобе Красного моря из скважины Атлантис II и из нефтяных скважин полуострова Челекен (Каспийское море), приведен на рис. 12. Эти данные отчетливо показывают, что проанализированные флюиды не несут «мантйной серы». Предполагается, что в гидротермальной конвекционной системе, которая создает резервуары горячих рассолов на дне Красного моря, сульфаты поступают при выщелачивании третичных эвапоритов. Частичное неорганическое восстановление на глубине приводит к отложению сульфидов. Значения $\Delta_{\text{SO}_4-\text{S}^{2-}}$ колеблются в диапазоне до 15 ‰, и в предложенной модели изотопного равновесия это должно соответствовать температурам реакции около 450 °С (см. рис. 2). Более резонно объяснить наблюдаемые значения Δ кинетическим фракционированием, сопровождающим ступень (неорганического) восстановления на глубине.

Конвекционные системы рассолов, в настоящее время активно действующие в рифтовой зоне красноморского грабена, по-видимому, могут быть поставщиками рудных компонентов для стратиформных (или стратифицированных) рудных месторождений, которые содержат не только крупнейшие в мире запасы цветных металлов, но и крупнейшие локальные залежи сульфидной серы. Распределение изотопов серы в них разнообразно, средние δ в отдельных линзообразных рудных телах лежат в интервале от $\delta \approx -20$ ‰ до $+20$ ‰, причем в ряде случаев внутренний разброс значений составляет только несколько промиллей, в других же охватывает 30 ‰ и более. «Семейства» рудоносных линзовидных тел, относящиеся к единому геологическому событию, могут также и отличаться друг от друга, причем настолько сильно, что никакая систематическая корреляция с их помощью невозможна.

Можно предполагать, что флюид с большой плотностью, поступающий в локальную депрессию на дне моря, гомогенен по изотопному составу серы, а следовательно, и все значения δ во всех одновременно образовавшихся сульфидных минералах

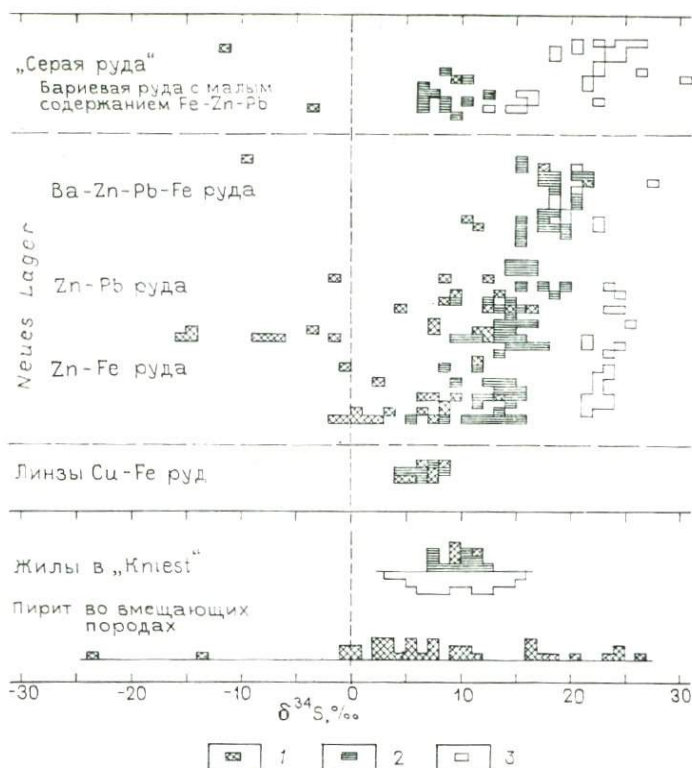


Рис. 13. Распределение изотопов серы в рудах рудника Раммельсберг (ФРГ).

Последовательность снизу вверх соответствует примерным возрастным соотношениям между отдельными минеральными проявлениями. «Kniest» (хруст — нем.) — хрупкая сильно окременная порода в основании рудных линз. «Neues Lager» (новый залежи — нем.) имеет мощность 20—50 м. Значения δ в сульфатах из «Neues Lager» в первом приближении согласуются с предполагаемой величиной δ в океанических сульфатах среднедевонского возраста [1].

1 — пирит; 2 — сульфиды цветных металлов; 3 — барит.

должны быть одинаковыми. Изменение химического состава рудного флюида во времени отражается не только в последовательной серии разных типов руд от основания до верхней части линзы, но и в систематическом увеличении или уменьшении значения δ (рис. 13). В этом случае однородные по латерали значения можно рассматривать как «стратиграфические маркеры».

Из рис. 13 видно, что все значения δ для сульфидов цветных металлов подчиняются этой закономерности, тогда как большинство δ для пиритов обнаруживают значительный разброс со смещением в область отрицательных значений. Тем самым отчетливо выявляются два независимых источника серы: гидротермальные флюиды и бактериальная активность. Сходные результаты получены, и в ряде других регионов.

Относительно происхождения серы из гидротерм существует много точек зрения. Так, Сангстер [22] обратил внимание на тот факт, что во многих случаях среднее значение δ в месторождениях примерно на 15‰ ниже, чем в одновозрастных сульфатах из морской воды. Отсюда следует модель, по сути мало отличающаяся от описанной выше. Омото [19] показал с помощью лабораторных экспериментов, что морская вода реагирует с базальтом при температурах от 300 до 500 °С с образованием сульфидов, значения δ в которых близки к найденным во многих стратиформных рудных залежах, в частности, в месторождениях типа Куроко в Японии. Кроме того, эти результаты помогают понять картины распределения δ в рудных месторождениях, связанных с офиолитовыми комплексами.

К другому типу гидротермальных рудных месторождений относятся жильные рудопроявления. Вследствие низких произведений растворимости сульфидов большинства цветных металлов простой раствор с ионами металлов и сульфидов должен был бы содержать непомерно большое количество воды, чтобы заполнить обычную жилу рудными сульфидами. Проблема исчезает, если металлы переносятся в виде растворенных комплексных соединений, например хлоридных. Для осаждения ионы металла должны освободиться из этого комплекса, что и происходит при уменьшении температуры флюида или при снижении активности комплексобразующей среды в процессе разбавления пресной водой.

Кроме того, восходящий рудный флюид обычно поступает в среду с более высоким окислительным потенциалом, и во многих случаях рН флюида также возрастает. Удобнее рассматривать эти два явления порознь, предположив, что флюид вступает в область рудоформирования с $\delta_{\Sigma S} \equiv 0$, рН5, $\log f_{O_2} = -38$ и $T = 250$ °С (см. рис. 4 и 5).

Рассмотрим вначале влияние увеличения рН благодаря реакции кислого флюида с карбонатной вмещающей породой (т. е. образование известково-силикатных роговиков). При рН 5 практически вся растворенная сера представлена недиссоциированным H_2S и, следовательно, значения δ отдельных разновидностей те же, что приведены на рис. 5, а. При рН 9 растворенный сульфид почти полностью диссоциирован и характеризуется значениями δ , приведенными на рис. 5, в. Теоретически максимальное увеличение значения δ в отложенном пирите должно в этом случае достигать ≈ 6 ‰.

При медленном возрастании рН флюида от 5 до 9 во время миграции в пределах зоны рудообразования увеличение δ можно проследить путем сравнения «ранних» и «поздних» пиритов или руд вблизи подводящих каналов и при удалении от них. Для температуры 250 °С отношения $H_2S/HS^-/S^{2-}$ при промежуточных значениях рН 6, 7 и 8 составляют примерно 80:20:0, 35:35:30 и 5:25:70. Соответствующее возрастание δ здесь около 1‰, 3,5‰ и 5‰. Для предполагаемой концен-

трации $S=0,1$ моль/кг H_2O стабильность поля пиритов ограничена $pH \leq 8$, и, следовательно, величина δ возрастает не более чем на $5,5 \text{ ‰}$.

Увеличение парциального давления кислорода вызывает увеличение SO_4^{2-}/H_2S . Сильное фракционирование изотопов серы между сульфатами и сульфидами оказывает гораздо большее влияние на характер распределения δ , чем изменение pH . На рис. 5, в показано распределение изотопов в случае, когда флюид достигает такого положения на диаграмме $\log f_{O_2} - pH - T$, где растворенная сера почти полностью окислена. Барит отлагается из растворенного SO_4^{2-} с весьма незначительным фракционированием (при $250 \text{ }^\circ C \Delta_{\text{бар}} - SO_4^{2-} \leq 0,3 \text{ ‰}$), а потому значения SO_4^{2-} на рис. 5 можно отнести и к $\delta_{\text{бар}}$. С параметрами, принятыми в нашей модели, появление первого барита можно ожидать, когда флюид входит в соприкосновение с зоной, которая на рис. 4 показана штриховкой, т. е. $SO_4^{2-}/H_2S=1:10$. Тогда теоретически ожидаемые величины δ в пирите и барите будут составлять: $\delta_{\text{пир}} \approx -3$ и $\delta_{\text{бар}} \approx +23 \text{ ‰}$. В центре заштрихованной зоны ($SO_4^{2-}/H_2S=1:1$) значения следующие: $\delta_{\text{пир}} \approx -13$ и $\delta_{\text{бар}} \approx +13 \text{ ‰}$. На высококислородной стороне заштрихованной зоны ($SO_4^{2-}/H_2S=10:1$) $\delta_{\text{пир}} \approx -23$ и $\delta_{\text{бар}} \approx +3 \text{ ‰}$; наконец, на высококислородной границе стабильного поля пирита $\delta_{\text{пир}} \approx -26$ и $\delta_{\text{бар}} \approx 0 \text{ ‰}$.

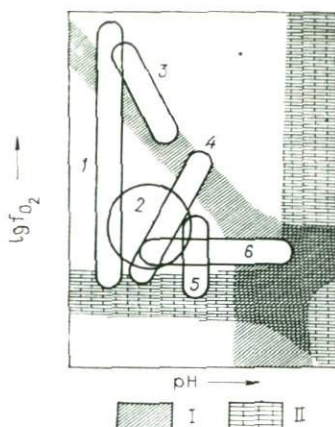
Описанная выше модель базируется на предположении о том, что между растворенными сульфидами и сульфатами постоянно устанавливается изотопное равновесие серы. К сожалению, в природных условиях это не всегда имеет место, и тогда $\Delta_{\text{бар-сульф}}$ ниже, чем теоретически ожидаемое. Тем не менее, общая направленность процесса фракционирования изотопов серы сохраняется, что позволяет получить ценную информацию о пределах вариаций f_{O_2} , pH и T в ходе конкретного рудоформирующего события.

На рис. 14 показаны положения некоторых типов гидротермальных рудных месторождений на схематической диаграмме $f_{O_2} - pH$. Контролирующие параметры установлены по минеральным ассоциациям и по значениям $\delta^{34}S$ и $\delta^{13}C$. Среди этих месторождений представлены жильная минерализация (см. рис. 14, 1, 2), стратиформное месторождение «Куроко» (3) и замещенные, или вкрапленные, руды (4, 6).

В примере месторождения 2 эти параметры строго выдерживаются в течение всего периода накопления рудного вещества. Интервал значений δ в сульфидах, группирующихся около 0, и приведенные выше теоретические посылки с большой вероятностью позволяют предполагать, что интервал соответствует также и $\delta^{34}S$ в пределах флюида. В месторождении 4 устанавливаются две генерации сульфидных руд. Первая, представленная в нижней части диаграммы (см. рис. 14), сформир-

Рис. 14. Реконструкция pH среды и парциальных давлений кислорода для некоторых типов гидротермальных рудных месторождений.

1 — залив Эко (Северо-Западные территории, Канада); 2 — Касапалка (Перу, см. рис. 12); 3 — Саканан I (Хонсю, Япония, см. рис. 12); 4 — Могуль (Силвермайне-Дистрикт, Ирландия); 5 — Пайн-Пойнт (Северо-Западные территории, Канада); I — зона, показанная на рис. 4, характеризуется широкими вариациями значений $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах и сульфатах; II — зона, в которой вариации $\delta^{13}\text{C}$ обусловлены переходом от восстановленного до диссоциированного состояния [20].



ровалась вблизи крупного разлома, который рассматривается в качестве подводящего канала. Значения δ группируются около 0 (см. рис. 12, рудник Могуль, нижнее рудное тело G). Вторая генерация охватывает очень большой диапазон δ вплоть до отрицательных значений (верхнее рудное тело G). Вблизи подводящего канала значения δ варьируют от 0 до -20‰ , а по мере удаления от него они постепенно понижаются, достигая величины -35‰ на расстоянии 400 м от предполагаемого местоположения канала. Согласно представлениям специалистов в области гидротермальных процессов, это уменьшение δ отражает возрастание парциального давления кислорода и падение температуры по мере удаления от подводящего канала. Существует и другое объяснение, которое будет рассмотрено в следующем разделе.

На примере месторождения I (см. рис. 14) показана обстановка с возрастающим окислительным потенциалом. Первые сульфиды меди, встречающиеся вместе с гематитом, имеют значения δ около -20‰ . Значения δ в сульфидах цветных металлов главной стадии минерализации варьируют от -5 до $+15\text{‰}$, а в самых поздних сульфосолях, находящихся в ассоциации с графитом, от $+20\text{‰}$ до $+30\text{‰}$.

14. БИОГЕННЫЕ РУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Данные, изложенные в предыдущем разделе, показывают, что в рудных месторождениях разграничение серы бактериального и неорганического происхождения на основании изотопного состава серы не является тривиальным. Фракционирование, обусловленное бактериальным восстановлением сульфатов, может достигать размеров, почти вдвое превышающих максимальные при фракционировании в неорганической обстановке, и по этой причине значения δ , сильно отклоняющиеся от нуля, можно рассматривать как строгое свидетельство био-

генной серы. К сожалению, понятие «сильно отклоняющиеся» отличается некоторой неопределенностью.

Некоторое ограничение возможности фракционирования при неорганических реакциях контролируется минимальной температурой, при которой сульфаты могут восстанавливаться неорганическим путем за счет природных восстановителей. Эта температура предопределяет, кроме того, максимальное значение $\Delta_{\text{SO}_4^-}$ — сульфида в равновесной сульфат-сульфидной системе. Опубликованные значения для этой температуры, а следовательно, и для Δ_{max} , несколько противоречивы, что связано с различиями предполагаемого химического состава флюида. Если принять граничную температуру $\sim 250^\circ\text{C}$, то для флюида с $\delta_{\Sigma\text{S}} = 0$ мы получим общий диапазон значений δ для всех сульфидов и сульфатов от -32‰ до $+32\text{‰}$ (см. рис. 5). Вместе с тем, по-видимому, только небольшая часть гидротерм несет «мантийную серу» с $\delta \approx 0$.

Если флюид входит в конвекционную систему, то он получает большую часть своей серы за счет выщелачивания осадков. Сера, унаследованная от предшествующих бактериальных процессов, может существенно изменить картину распределения изотопов, вызывая смещение в область положительных (выщелоченные эвапориты) или отрицательных (обогащенные серой отложения) значений шкалы.

По этой причине абсолютные значения δ являются ненадежным показателем, и при разграничении биологических и неорганических процессов можно использовать только внутренний разброс величин δ . Большой разброс δ обычно обусловлен восстановлением сульфатов в пределах ограниченного резервуара. Это справедливо как для биологических процессов, так и для неорганических реакций, а потому существование больших различий δ само по себе не является однозначным критерием биогенного происхождения серы. Однако если в отдельных зернах сульфидов в пределах нескольких миллиметров или сантиметров наблюдаются резкие и несистематические различия значений δ , можно почти уверенно считать, что сера возникла в результате бактериального восстановления сульфатов. Такие картины значений δ были получены, например, в районе Гурны Шленск, ПНР, где отчетливо незакономерные вариации значений δ в пределах одного образца превышают 50‰ [7].

Эти незакономерные вариации δ легко объяснимы, если предположить наличие популяций бактерий, развивающихся в восстановительной микросреде вокруг отдельных частиц органического вещества и поглощающих из непосредственного окружения главным образом сульфат. В противовес этому, для неорганического восстановления сульфатов требуется значительный приток тепловой энергии, которая может быть передана только восходящим горячим флюидом. Однако подвижность растворенного сульфата и восстановление в условиях

«закрытой системы» в ячейках малого размера противоречат друг другу, и поэтому бактериальное восстановление сульфатов остается единственным достоверным объяснением приведенной выше картины распределения δ .

К сожалению, такой великолепный критерий распознавания биологической активности ограничен в своем применении месторождениями, которые не испытали слишком сильного воздействия более поздних термальных процессов. Различия δ в неравновесной системе, естественно, термодинамически нестабильны и легко уничтожаются при более высоких температурах, когда присутствует мобильная фаза (пары серы). Эта фаза может возникать, например, при термальном разложении пирита $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{S}^0$.

На рис. 12 нанесены значения δ для ряда месторождений, в которых биогенная природа серы была установлена обычными геологическими методами и в которых изотопный состав серы точно соответствует ожидаемой схеме с широким интервалом преимущественно отрицательных значений δ .

Первый из этих примеров касается уранового месторождения «песчаного типа» на плато Колорадо и в близлежащих районах. Приводимые данные относятся к периоду самых ранних работ по изотопам серы, которые в большой мере способствовали привлечению интереса геологов-рудников к «серо-изотопному» методу. Генетические выводы, сделанные на основании изучения изотопного состава серы в так называемых рудных роллах, обсуждаются Уорреном [28].

Рудные роллы представляют собой обширные бедные пиритом тела, образованные в результате цементации с фронтом, обогащенным уранинитом. Когда металлоносные грунтовые воды просачиваются через пористые песчаники, металлы могут улавливаться в зонах бактериального формирования H_2S в результате осаждения пирита и других сульфидов и восстановления U^{6+} до нерастворимого U^{4+} . Благоприятными участками для накопления рудных залежей являются барьеры для потока грунтовых вод в виде руслообразных структур древнего рельефа. Повторное окисление в верхней части потока в пределах сульфидной зоны и переотложение вниз по течению потока ведут к постоянному увеличению концентрации промышленно важных металлов. Такое изменение окислительно-восстановительного потенциала приводит также к фракционированию изотопов серы «дозированного типа», а отсюда к крайне низким значениям δ (см. рис. 10).

Второй пример биогенного рудообразования касается *медистых сланцев (Kupferschiefer)* Центральной Европы. Такое стратиграфическое наименование дано маломощному пласту битуминозных мергелей в основании верхнепермских отложений (цехштейн). Сам пласт протягивается из Великобритании через Нидерланды, ФРГ, ГДР в ПНР, но промышленные концентрации меди, цинка и свинца в нем ограничены краевой зоной

бассейна Купфершифер (см. более детально [29]). Общая концентрация сульфидов здесь близка к установленной в других битуминозных отложениях, а если принять во внимание, что величина δ в сульфатах пермского океана составляла $\sim +10\text{‰}$ (см. рис. 6), то и значения δ согласуются с представленными на рис. 7. Поэтому биогенное происхождение серы в этих сульфидах не вызывает сомнения.

Однако не следует поддаваться иллюзии, что такая ясная картина будет наблюдаться и в других рудных месторождениях сходного типа. Этого обычно не бывает. Для сравнения взяты два месторождения «осадочной меди» (см. рис. 12). Интервал значений δ в руднике Юрика-Майн примерно такой же, что и для медистых сланцев Купфершифер, тогда как в месторождении Роан (одном из крупнейших в Медном поясе Замбии [6]) значения δ систематически выше. Это справедливо и для других месторождений Медного пояса, а также для некоторых осадочных медных месторождений, преимущественно докембрийского возраста. Если δ морской воды во время формирования последних было существенно выше, чем в перми, различие значений δ само по себе не исключает их биологической природы. Однако наложение процессов метаморфизма на все эти рудные минералы и на их внутренние картины распределения в них изотопов серы превращает все дальнейшие заключения в чисто умозрительные.

Как уже отмечалось, в пределах одного и того же месторождения накопление серы может происходить как в процессе биологической деятельности, так и за счет привноса гидротермальным флюидом. Так, пример рудника Раммельсберг (см. рис. 13) показывает, что сульфиды цветных металлов, по-видимому, отлагались на морском дне из излившихся геотерм, тогда как пирит формировался при диагенезе новообразованного рудного ила за счет бактериального восстановления сульфатов [1].

Когда флюид, лишенный сульфидной серы, эпигенетически минерализует осадок, богатый первичным (биогенным) пиритом, последний будет частично расходоваться на отложение сульфидов цветных металлов, и тренд значений δ в этих «гидротермальных» сульфидах будет частично отражать тренд первичных сульфидов. Обе модели (т. е. эксгальционное и эпигенетическое образование руд цветных металлов) обсуждались для рудника Макарура, Квинсленд, Австралия [5].

Как уже отмечалось, систематическое уменьшение значений δ в верхнем рудном теле G рудника Могуль можно объяснить иначе, чем это делают сторонники гидротермального происхождения этих руд. Если мы принимаем, что осадочный слой, в настоящее время несущий верхнее рудное тело G, уже содержал первичный (биогенный) пирит с однородно низкими значениями δ , то совершенно очевидно, что более поздние поступления гидротермальных сульфидов с $\delta=0$ должны были изменить

всю картину распределения δ так, как это и наблюдается: ближе к подводным каналам значения δ сильно смещены по направлению к нулю, а при удалении от них влияние гидротермального компонента становится все слабее и слабее [4].

15. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Настоящая статья представляет собой лишь краткий обзор принципов геохимического изучения изотопного состава серы и возможностей их применения. Читатель, интересующийся более детальной информацией, может почерпнуть ее из ряда обобщающих работ, ссылки на которые приведены в тексте и в которых он может найти более обширные списки литературы.

Изучением геохимии изотопов серы начали независимо заниматься в конце сороковых годов в двух лабораториях. На химическом факультете Макмастерского университета (Гамильтон, шт. Онтарио) Тод с сотрудниками опубликовали в 1949 г. первые результаты 62 анализов вариаций изотопного состава серы в природных объектах, и в том же году в Институте геохимии и аналитической химии им. Вернадского (ГЕОХИ) А. Трофимов опубликовал предварительные результаты восьми анализов. В последующие 6 лет изучение геохимии изотопов серы оставалось «привилегией» сотрудников Макмастерского университета. В пяти статьях, вышедших в свет с 1951 по 1954 гг., были предоставлены результаты анализов, по числу лишь вдвое превышающие полученные за первые годы работы, но и эти немногочисленные данные столь отчетливо продемонстрировали важность новой области исследований, что за короткий период с 1956 по 1964 гг. было создано более десятка лабораторий для изучения изотопного состава серы. Эти вновь организованные лаборатории существенно увеличили приток новой информации. К началу 1978 г. число лабораторий (включая коммерческие), более или менее постоянно занимающихся проблемами изотопов серы, достигло примерно 35. Суммарный выпуск научных публикаций составляет около 40—50 оригинальных статей в год и около 20—30 резюме докладов на различных конференциях с общим числом изотопных анализов серы порядка 3000.

Своему появлению на свет геохимия изотопов серы обязана физикам, или физико-химикам, главный интерес которых был сосредоточен на том, чтобы показать возможность фракционирования изотопов в ходе природных процессов и проверить возможности масс-спектрометрического анализа при измерении столь малых вариаций изотопного состава. По этим причинам они не особенно заботились о геохимическом подборе образцов и брали для изучения просто те, которые имелись в музейных коллекциях. К счастью, однако, эти первоначальные анализы сразу же дали возможность ясно представить себе главные тренды фракционирования изотопов серы, а потому специаль-

ные программы исследований могли быть разработаны уже на очень раннем этапе. Естественно, что интерес к таким природным объектам промышленного значения, как сульфидные руды или месторождения элементарной серы или нефти сыграл важную роль при постановке этих ранних исследований. Прогнозные поиски промышленных месторождений в существенной мере стимулировали развитие этих работ и создавали материальную базу для дальнейших исследований. Вместе с тем можно констатировать, что изучение изотопного состава серы никогда не сводилось к рядовым поискам месторождений, как это было, например, с определением $\delta^{13}\text{C}$ и δD при разведке нефти и газа.

Трудно предсказать дальнейшую направленность в изучении геохимии изотопов серы. Многое будет зависеть от современных и будущих усовершенствований в технике измерения. На самом первом этапе исследований прежде, чем начать проводить изотопный анализ серы, необходимо было сконструировать соответствующую аппаратуру. Быстрый рост числа вновь создаваемых лабораторий в конце 50-х годов был вызван не только активным интересом к этой новой отрасли знаний, но явился и следствием возможности приобретения в это время серийных масс-спектрометров. Тем не менее, исследователи, организующие эти лаборатории, должны были обладать большим объемом инженерных знаний, чтобы получить сколь-нибудь удовлетворительные результаты. В конце 70-х годов серийные газовые масс-спектрометры для анализа малых вариаций изотопного состава стали столь совершенными, что в ближайшем будущем трудно ожидать каких-то кардинальных технических решений на пути их дальнейшего развития. Вследствие этого прогресс в изотопной геохимии серы, вероятно, будет определяться другими сторонами эволюции аналитической методики.

Один из наиболее важных нерешенных вопросов касается расхода материала при измерении. Для единичного анализа в случае чистого сульфида или элементарной серы нужно растворить по объему около $0,1 \text{ мм}^3$ образца, и, естественно, много бóльшие количества требуются для образцов с малыми содержаниями серы. Это значительно ограничивает разрешающую способность изучения изотопного фракционирования в малых объемах. С приборами, ставшими доступными в конце 70-х годов, необходимое количество анализируемого материала может быть уменьшено почти на порядок, но даже и этого еще недостаточно для изучения изотопной геохимии серы «в микромасштабе».

При обычной методике измерения малых изотопных сдвигов используются газообразные образцы для получения постоянной интенсивности ионного тока и быстрого переключения от образца к «стандарту». Превращение исходного вещества в газ включает сложные химические операции, в процессе которых может легко произойти фракционирование изотопов из-за не-

полного выхода. Эта проблема существует уже и с аликвотами, применяемыми в настоящее время,—погрешность при подготовке препаратов для геохимического изотопного исследования серы в большинстве случаев составляет 0,1—0,2 %, а проблемы, связанные с извлечением серы из образцов с очень малой ее концентрацией, могут увеличить эту погрешность на целый порядок. Этот источник погрешностей можно устранить только если отказаться от обычной препаративной химии, а это означает, что исходное вещество должно непосредственно загружаться в ионный источник масс-спектрометра. Это принципиально возможно при использовании ячейки Кнудсена, т. е. небольшой печки, где молекулярный пучок паров серы генерируется прямо из зерна сульфида, разлагающегося под воздействием температуры.

Ионно-ионный масс-спектрометр, по-видимому, даже более перспективен, так как в нем ионы образуются на поверхности макроскопического образца при бомбардировке пучком быстрых ионов. Аналогично методике, применяемой при микрозондовом анализе, первичный поток ионов сканируется вдоль поверхности образца, и таким образом двумерный изотопный профиль может быть получен непосредственно для объекта исследования. Однако общим недостатком всех методов прямой загрузки является непостоянство интенсивности ионного тока. Этот недостаток может быть устранен при использовании ионного счетчика (вместо обычного измерения интегрального ионного тока), но современная техника должна быть значительно усовершенствована, прежде чем первый ионно-ионный или вторично-ионный (распыляющий) масс-спектрометр станет обычным прибором в лабораториях, занимающихся изучением геохимии стабильных изотопов.

И, наконец, несколько замечаний по поводу проблем, сопряженных с обработкой исходных данных. Картина всегда одна и та же: на раннем этапе исследований полученные результаты кажутся столь понятными, что большинство исследователей отвергают мысль об использовании компьютеров для обработки того небольшого числа данных, которые имеются в их распоряжении, считая это просто забавой. Однако ситуация незаметно изменяется, и наступает момент, когда поток данных становится слишком большим для человеческой памяти, и тогда возникает необходимость потратить серьезные усилия для ознакомления с новыми техническими достижениями. В 1963 г. автор настоящей статьи начал использовать вычислительную технику для оценки своих собственных результатов, насчитывавших тогда около 2000 анализов. Когда геттингенский банк данных достиг 10 000 анализов (плюс необходимые сведения о проанализированных образцах), появилась логичная основа для предложения о межлабораторном обмене закодированными данными. Это было сделано в 1968 г. [15], но только спустя 10 лет был получен первый отклик на это предложение.

В настоящее время сдержанность по отношению к использованию компьютеров была бы оправдана лишь в случае, если бы единственным преимуществом при этом было большее удобство хранения собственных и иностранных масс-спектрометрических данных. Однако накопление фактического материала создает предпосылки для новых тонких переоценок, например, при уточнении содержания тех или иных изотопов в земной коре в целом или в определенных геологических объектах. Другой нерешенной задачей является отыскание корреляционных связей между изотопными данными и другими геохимическими параметрами (распределением рассеянных элементов и т. д.) анализируемого материала. С одной стороны, это можно сделать (и уже делалось) и вручную, если оперировать не слишком большим числом входных данных. В то же время как раз большое число данных предоставляет возможность выявить корреляционные связи, прежде терявшиеся из-за слишком малой статистики. Когда картотека данных будет заполнена всеми имеющимися на данный момент результатами, потребуются лишь небольшое усилие для получения любых желаемых оценок с помощью информационных каталогов, хранящихся в вычислительном центре, и будет нетрудно перепроверить выводы каждый раз, когда картотека будет пополняться новыми данными.

Очевидно, что такой способ обработки фактического материала накладывает свой отпечаток и на характер его представления в оригинальных и обзорных работах. Уже давно дискутируется вопрос, уместно ли в научных журналах приведение обширных таблиц с цифровыми данными. В большинстве случаев графическое представление результатов позволяет отчетливее проиллюстрировать мысль автора, а читатель, которого интересуют детали, может найти их в специальных выходных листах компьютеров прямо из картотеки данных. Однако на компьютере можно изготовить и диаграммы для публикации.

Все рисунки в настоящей статье, содержащие изотопные данные для серы, были получены из геттингенского фонда информации. При необходимости дополнения их данными исследований других лабораторий последние вносились от руки (см. рис. 1 и 6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anger G., Nielsen H., Puchelt H., Rieke W. Sulfur isotopes in the Ramelsberg ore deposit (Germany). *Econ. Geol.* 61, 511—536 (1966).
2. Ault W. U., Jensen M. L. Summary of sulfur isotope standards. In: *Biogeochemistry of Sulfur Isotopes*. Jensen M. L. (ed.). New Haven (1962).
3. Ault W. U., Kulp J. L. Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 16, 201—235 (1959).
4. Coomer P. G., Robinson B. W. Sulphur and sulphate-oxygen isotopes and the origin of the Silvermines deposits, Ireland. *Miner. Deposita* 11, 155—169 (1976).

5. *Croxford N. J. W., Gulson B. L., Smith J. W.* The McArthur deposit: A review of the current situation. *Miner. Deposita* 10, 302—304 (1975).
6. *Dechow E., Jensen M. L.* Sulfur isotopes of some Central African sulfide deposits. *Econ. Geol.* 60, 894—941 (1965).
7. *Gehlen K. von, Nielsen H.* Schwefelisotope aus Blei—Zink—Erzen von Oberschlesien. *Miner. Deposita* 4, 308—310 (1969).
8. *Goldhaber M. B., Kaplan I. R.* The sedimentary sulfur cycle. In: *The Sea*. 4. *Goldberg, E. D.* (ed.). New York: Wiley (1974).
9. *Grey D. C., Jensen M. L.* Bacteriogenic sulfur in air pollution. *Science* 177, 1099—1100, (1972).
10. *Гриненко В. А., Гриненко Л. Н.* Геохимия изотопов серы. М., «Наука», 1974, 274 с.
11. *Hartmann M., Nielsen H.* $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geol. Rundsch.* 58, 621—655 (1969).
12. *Kemp A. L. W., Thode H. G.* The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 71—91 (1968).
13. *Lewis J. S., Krouse H. R.* Isotopic composition of sulfur and sulfate produced by oxidation of FeS. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 425—428 (1969).
14. *McCready R. G. L., Kaplan I. R., DIN G. A.* Fractionation of sulfur isotopes by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1239—1253 (1974).
15. *Nielsen H.* Data handling in precise isotope ratio research. In: *Advances in Mass Spectrometry* 4. *Kendrick, E.* (ed.). London: The Institute of Petroleum (1968).
16. *Nielsen H.* Sulfur isotopes in nature. In: *Handbook of Geochemistry*. Wedepohl, K.-H. (ed.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1978).
17. *Nissenbaum A., Presley B. J., Kaplan I. R.* Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia I. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1007—1027 (1972).
18. *Ohmoto H.* Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 67, 551—578 (1972).
19. *Ohmoto H.* Application of experimental data on the fractionation of stable isotopes to problems of ore genesis. 25. International Geologic Congress, Abstracts 3, 822—823 (1976).
20. *Rye R. O., Ohmoto H.* Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review. *Econ. Geol.* 69, 826—842 (1974).
21. *Sakai H.* Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.* 2, 29—49 (1968).
22. *Sangster D. F.* Relative sulphur isotope abundances of ancient seas and strata-bound sulphide deposits. *Geol. Assoc. Can. Proc.* 19, 79—91 (1968).
23. *Schwarcz H. P., Burnie S. W.* Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks: A review. *Miner. Deposita* 8, 264—277 (1973).
24. *Thode H. G., McNamara J., Collins C. B.* Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Can. J. Res.* 27, 361—3373 (1949).
25. *Трофимов А. В.* Изотопный состав серы в метеоритах и в земных объектах.—Докл. АН СССР, 1949, т. 66, №2, с. 181—184.
26. *Trudinger P. A., Chambers L. A.* Reversibility of bacterial sulfate reduction and its relevance to isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1775—1778 (1973).
27. *Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И.* Изотопный состав соединений серы в Черном море.—Геохимия, 1962, № 10, с. 851—873.
28. *Warren C. G.* Sulfur isotopes as a clue to the genetic geochemistry of a roll-type uranium deposit. *Econ. Geol.* 67, 759—767 (1972).
29. *Wedepohl K.-H.* "Kupferschiefer" as a prototype of synsedimentary ore deposits. *Soc. Mining Geol. Japan. Spec. Issue* 3, 268—273 (1971).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Вагнер Г. А. Макс—Планк—Институт ядерной физики. Гейдельберг, ФРГ
- ✓ Гебауэр Д. Институт кристаллографии и петрографии Федерального высшего технического училища. Цюрих, Швейцария
- Гофман А. У. Институт Карнеги, отделение земного магнетизма. Вашингтон, США
- ✓ Грюненфельдер М. Институт кристаллографии и петрографии Федерального высшего технического училища. Цюрих, Швейцария
- ✓ Далмейер Р. Д. Университет Джорджии, отделение геологии, К—Аг—лаборатория. Атена, шт. Джорджия, США
- Делалуа М. Женевский университет, отделение минералогии. Женева, Швейцария
- Додсон М. Г. Университет Лидса, отделение наук о Земле. Лидс, Великобритания
- Зигенталер У. Бернский университет, физический институт. Берн, Швейцария
- ✓ Йегер Э. Бернский университет, отделение изотопной геологии. Берн, Швейцария
- ✓ Кёппель В. Институт кристаллографии и петрографии Федерального высшего технического училища. Цюрих, Швейцария
- ✓ Кларк С. П. (мл.) Йельский университет, отделение геологии и геофизики. Нью-Хейвен, Коннектикут, США
- Клауэр Н. Институт геологии, Центр седиментологии и геохимии земной поверхности. Страсбург-Седе, Франция
- ✓ Несер К. У. Отдел изотопной геологии Геологической Службы США. Лейквуд, шт. Колорадо, США
- Нильсен Г. Гёттингенский университет, Геохимический институт, лаборатория изотопов. Гёттинген, ФРГ
- ✓ О'Нейл Дж. Р. Отдел изотопной геологии Геологической Службы США. Менло-Парк, шт. Калифорния, США
- Хунцикер Дж. К. Бернский университет, отделение изотопной геологии. Берн, Швейцария
- Шталь В. Й. Федеральное бюро наук о Земле и сырьевых ресурсов. Ганновер, ФРГ

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
✓ Э. Негер. ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХРОНОЛОГИЮ	6
✓ Э. Негер. Rb-Sr МЕТОД	21
А. Хофманн. Rb-Sr МЕТОД ДАТИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛАСТИН. НЕ- СОВЕРШЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА МЕТА- МОРФИЗМА	36
✓ Н. Клауэр. НОВЫЙ ПОДХОД К Rb-Sr ДАТИРОВАНИЮ ОСАДОЧ- НЫХ ПОРОД	40
✓ И. Хунцикер. K-Ar МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА	62
Р. Далмейер. ⁴⁰ Ar- ³⁹ Ar МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА: ПРИН- ЦИПЫ, МЕТОДИКА И ПРИМЕНЕНИЕ В ОРОГЕННЫХ ОБЛА- СТЯХ	90
Д. Гебауэр и М. Грюненфельдер. U-Th-Pb ДАТИРОВАНИЕ МИНЕРА- ЛОВ	117
М. Делалуа. МЕТОД ОБЩЕГО СВИНЦА	145
В. Коппель, М. Грюненфельдер. ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СВИНЦА	146
✓ К. Несер. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА МЕТОДОМ ТРЕКОВ ДЕЛЕ- НИЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОТЖИГ ТРЕКОВ	166
✓ Г. Вагнер. КОРРЕКЦИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЗНАЧЕНИЙ ВОЗРА- СТА, ОПРЕДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ ТРЕКОВ ДЕЛЕНИЯ	180
Г. Вагнер. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА В АРХЕОМЕТРИИ	188
А. Хофманн. ЛАБОРАТОРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ В ИЗОТОП- НОЙ ГЕОЛОГИИ	200
М. Додсон. ТЕОРИЯ ВОЗРАСТОВ ОХЛАЖДЕНИЯ	205
А. Хофманн. ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МАНТИИ ЗЕМЛИ	214
М. Додсон. ГЕОХРОНОЛОГИЯ АРХЕЯ	219
А. Хофманн. ГЕОХРОНОЛОГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД ШВАРЦВАЛЬДА	229
Э. Негер. ЭВОЛЮЦИЯ ЕВРОПЕЙСКОГО РЕГИОНА	237
С. Кларк (мл.). ТЕРМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦЕНТРАЛЬНЫХ АЛЬП	240
М. Делалуа. ГЕОХРОНОЛОГИЯ ОФИОЛИТОВ	246
Дж. О'Нейл. ГЕОХИМИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ	250
У. Зигенталер. СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА И КИСЛО- РОДА В КРУГОВОРОТЕ ВОДЫ	279
В. Шталь. ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА В ГЕОХИМИИ НЕФТИ	289
Г. Нильсен. ИЗОТОПЫ СЕРЫ	297
✓ СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	332

ИЗОТОПНАЯ ГЕОЛОГИЯ

Редактор издательства Р. В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ

Переплет художника А. Е. ЧУЧКАНОВА

Художественный редактор Е. Л. ЮРКОВСКАЯ

Технический редактор Е. В. ВОРОБЬЕВА

Корректор Л. М. КАУФМАН

ИБ № 5323

Сдано в набор 23.08.83. Подписано в печать 16.12.83. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага типографская № 1. Гарнитура «Литературная». Печать высокая.
Усл. печ. л. 21,0. Усл. кр.-отт. 21,0. Уч.-изд. л. 22,55. Тираж 1320 экз.
Заказ № 1633/9333—14. Цена 3 р. 80 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»,
103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НЕДРА»
ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ НОВЫЕ КНИГИ**

АРИСТОВ В. В.

Методика геохимических поисков твердых полезных ископаемых.
1984. — 15 л., — 80 к.

Рассмотрены объекты геохимических поисков, их системный анализ и моделирование. Дана классификация геохимических методов поисков по условиям их применения. Описаны дистанционные, контактные и контактно-дистанционные методы. Изложена методика геохимических поисков в различных геологических и ландшафтных условиях на разных стадиях поисковых и разведочных работ. Освещены вопросы интерпретации геохимических данных и оценки геохимических полей и аномалий для прогноза и поисков эндогенных и экзогенных месторождений твердых полезных ископаемых.

Для геологов, занимающихся поисками и разведкой месторождений твердых полезных ископаемых.

ВОРОБЬЕВ С. А., ШВАРОВ Ю. В.

**Программы для обработки геохимических данных
на микрокалькуляторах.** 1984. — 7 л. — 35 к.

Изложены общие принципы работы с микрокалькуляторами на примере микрокалькулятора «Электроника БЗ-21». Приведено более 50 программ, удовлетворяющих требованиям современной обработки геохимических данных. В их число входят программы статистической обработки результатов наблюдений, решения прямых и обратных задач геохимических методов поисков, моделирования геохимических процессов, а также численного решения наиболее часто встречающихся математических задач. Программы сопровождаются краткими описаниями и рекомендациями по их использованию.

Для геологов, геохимиков и других специалистов, связанных с обработкой геохимической информации, особенно поисковых данных.

МЯГКОВ В. Ф.

Геохимический метод парагенетического анализа руд.

1984.— 10 л.— 55 к.

Описан метод парагенетического анализа руд, основанный на изучении пространственных соотношений геохимических полей концентрации вещества в рудных телах и ореолах месторождений полезных ископаемых. Показаны возможности метода, который позволяет выделять парагенезисы компонентов руд, оценивать полигенерационность их состава и диагностировать генетические типы зонального строения рудных тел. Приведенные результаты исследований помогают решению многих поисково-разведочных задач (разбраковка геохимических аномалий, определение плотности разведочной сети и системы опробования, выделение типов руд и др.), что способствует повышению эффективности геолого-разведочных работ.

Для геохимиков, геологов и других специалистов, занимающихся поисками, разведкой и изучением руд.

:

ПЛАТОНОВ А. Н., ТАРАН М. Н., БАЛИЦКИЙ В. С.

Природа окраски самоцветов.

1984.— 15 л.— 2 р. 40 к.

Приведены новые экспериментальные данные по детальному изучению природы и особенностей окраски большинства традиционных и многих новых ювелирных камней. Изложены вопросы спектрофотометрического определения самоцветов. Рассмотрены количественные колориметрические методы оценки окраски основных видов драгоценных камней (корунд, берилл, топаз, турмалин, гранаты и др.) и их разновидностей. Освещены вопросы искусственного изменения окраски самоцветов, что имеет большое практическое значение для облагораживания природных камней.

Для минералогов, геммологов, геологов и других специалистов, занимающихся изучением, обогащением и обработкой камнесамоцветного сырья. Представляет интерес для всех любителей камня.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел «Книга—почтой» магазинов:

№ 17 — 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61;

№ 59 — 127412, Москва, Коровинское шоссе, 20.

Издательство «Недра»

3р.80к.

103

4489

НЕДРА