
СОСТОЯНИЕ
МЕТОДИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
В ОБЛАСТИ
АБСОЛЮТНОЙ
ГЕОХРОНОЛОГИИ

Издательство · Наука ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КОМИССИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА
ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ФОРМАЦИИ ПРИ ОТДЕЛЕНИИ ГЕОЛОГИИ,
ГЕОФИЗИКИ И ГЕОХИМИИ

550.93

СОСТОЯНИЕ
МЕТОДИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
В ОБЛАСТИ
АБСОЛЮТНОЙ
ГЕОХРОНОЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО . НАУКА .
Москва 1975



1171

Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии,
М., "Наука", 1975 г.

Сборник статей знакомит читателей с наиболее интересными и важными достижениями научных исследований радиометрических лабораторий Советского Союза в области развития и усовершенствования методов определения абсолютного возраста аргоновым, свинцовым, рубидиево-стронциевым, углеродным и другими радиоактивными методами.

Ряд статей посвящен новым минералам, применяемым для целей определения абсолютного возраста пород, а также новым данным, обосновывающим геохронологическую шкалу в абсолютном летоисчислении.

Приводится библиография отечественной и зарубежной литературы по определению абсолютного возраста геологических образований за 1970-1971 гг.

Книга рассчитана на широкий круг научных работников - радиологов, геохимиков, петрографов, геологов, физиков и химиков, работающих в области изотопной геохронологии.

Ответственный редактор - член-кор. АН СССР
Г.Д. АФАНАСЬЕВ

СОСТОЯНИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ АБСОЛЮТНОЙ
ГЕОХРОНОЛОГИИ

Утверждено к печати Комиссией по определению абсолютного возраста
геологических формаций

Редактор Е.И. Несмелов. Редактор Издательства Н.В. Знаменская
Художественный редактор С.Г. Литвак. Технический редактор Е.К. Полукарлова

Подписано к печати 27/XII-74 г. Т-13483 Усл. печ.л. 21,7. Уч.-изд.л. 22,1
Формат 70 x 108 1/16. Бумага офсетная № 1. Тираж 950 экз. Тип. зак. 1494
Цена 2 руб. 54 коп.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
1-я типография издательства "Наука". 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия 12

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ИЗОТОПНЫХ СТАНДАРТОВ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА И ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛОРАСПРОСТРАНЕННЫХ ИЗОТОПОВ (на примере свинца)

Содержание изотопа Pb^{204} в так называемом общем свинце минерала является, как известно, весьма важной величиной, на использовании которой основано большинство расчетов и построений в U-(Th)-Pb изотопной геохронологии. Между тем при определении содержания изотопа Pb^{204} сталкиваются с известными экспериментальными трудностями, что, в частности, находит отражение в больших систематических расхождениях между результатами, получаемыми для Pb^{204} по сверочным пробам в разных лабораториях.

Задачей настоящей работы являлось экспериментальное исследование погрешности определения изотопа Pb^{204} . Рассмотрены источники ошибок и соответствующие пути и приемы измерений в изотопном анализе, при выработке которых авторы стремились к возможному снижению ошибок определения малораспространенных изотопов. Авторами была приготовлена эталонная синтетическая смесь изотопов свинца с рассчитанным (эталонным) отношением Pb^{208}/Pb^{204} . Проведенные затем изотопные анализы этой эталонной смеси позволили оценить правильность результатов определения Pb^{204} , получаемых по разработанной методике масс-спектрометрического анализа. Работа проводилась на масс-спектрометре МИ-1311.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ОШИБОК В МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИЗОТОПОВ Pb^{204}

Специфические трудности определения содержаний малораспространенных изотопов, в частности Pb^{204} , связаны с малостью измеряемого ионного тока. Для Pb^{204} он лежит в пределах 10^{-14} - 10^{-17} а. Поэтому порог обнаружения изотопа и точность определения при содержании изотопа выше этого порога зависят в основном от роли источников аддитивных ошибок или шумов.

1. Существующее в той или иной степени во всех масс-анализаторах взаимное наложение линий приводит к искажению амплитуды пика ионного тока на данной массе, что особо существенно при измерении малораспространенных изотопов. Проводившееся нами на приборах МИ-1311 наблюдение за формой линий (т.е. за разрешением на низких уровнях пиков) показывает, что даже при реализации предельных возможностей этого прибора при расчете амплитуд изотопных пиков (H_j^1) свинца практически необходимо учитывать вклад рассеянных ионов (h_j):

$$H_j^1 = H_j - h_j, \quad (1)$$

где H_j - полнота амплитуды пика на данной массе (рис. 1).

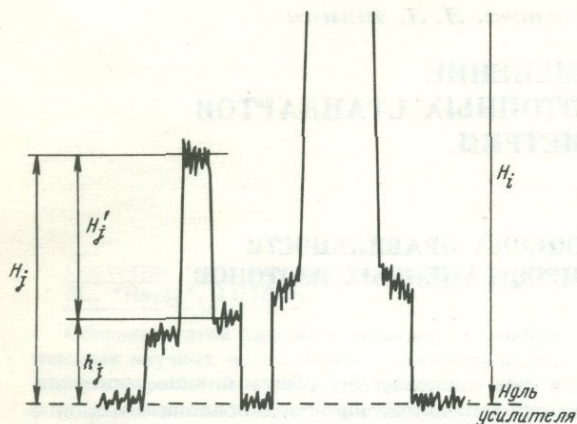


Рис. 1. Схема участка масс-спектра, в котором пик малораспространенного изотопа располагается на крыле пика преобладающего изотопа

Роль вклада рассеянных ионов h_j легко увидеть, исходя из предельного уровня разрешения линий. Так, в рядовых опытах на приборе МИ-1311 (соответствующие записи масс-спектров мы привели в работе [3]) линии Pb^{206} и Pb^{204} для радиогенного уранового свинца разрешались на уровне 0,01% H_{206} . Отсюда при содержании Pb^{204} порядка 0,1% $h_{204} \approx 0,1H'_{204}$, а в случае измерения свинца с содержанием Pb^{204} порядка 0,01% $h_{204} \approx H'_{204}$.

Из приведенного на рис. 1 графика качественно видны факторы, отягощающие погрешность определения амплитуды пика H'_{204} : нестабильность нуля усилителя, статистические флуктуации ионного тока изотопа Pb^{204} и тока рассеянных ионов, а также некоторая несимметричность пика Pb^{204} , располагающегося на крыле пика преобладающего изотопа. Эта несимметричность создает дополнительную неопределенность в определении положения нижней точки, ограничивающей амплитуду H'_{204} . Роль обоих этих факторов может быть снижена только путем улучшения разрешения на низких уровнях пиков.

На масс-спектрометре МИ-1311 мы регулярно получали разрешение пиков Pb^{204} и Pb^{206} на уровне 0,01–0,02% высоты пика Pb^{206} . Важное значение для этого имели применение одноленточного термоионного источника и соответствующей низкотемпературной техники ионизации, а также чистота и аккуратность сборки источника в процессе работы. Однако, как показал длительный опыт, такое разрешение получается лишь после 2–2,5 часового прогрева всей камеры прибора при общей продолжительности откачки 10–14 часов. В отдельных опытах уровень разрешения пиков Pb^{204} и Pb^{206} доходил до 0,006%. Эти меры, вероятно, приводили к удалению в камере и ионоисточнике полупроводящих пленок, рассеивающих ионный пучок, и к хорошему обезгаживанию деталей.

2. При использовании обычного электрометрического усилителя (УПТ) с $R_{изм} = 10^{12}$ ом, имеющего шум $5 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-15}$ а, предел обнаружения Pb^{204} составляет около 0,01%. В самом деле, при общем токе ионов $Pb^+ 1 \cdot 10^{-11}$ а отношение ионного тока Pb^{204} к шуму при содержании Pb^{204} 0,01% равно 0,5. Кроме того, как видно из рис. 1, шум УПТ дважды отягощает величину H'_{204} . Отсюда общая погрешность измерения Pb^{204} , при концентрациях даже намного превышающих предел 0,01%, чрезвычайно велика.

Для снижения роли флуктуаций нуля мы использовали вторично-электронный умножитель (ВЭУ) жалозного типа и электромметр на выходе ВЭУ, имеющий $R_{\text{изм}} = 10^8$ ом. При рабочем напряжении $3,25 \pm 3,5$ кв коэффициент усиления составлял $1 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^5$. Уровень флуктуаций нуля при этом лежит ниже $5 \cdot 10^{-18}$ а, что значительно улучшает условия измерения Pb^{204} во всем диапазоне его концентраций. В частности, можно фиксировать пики порядка 0,15 мв, расширяя динамический диапазон почти до 10^5 . При этом чувствительность измерения содержания Pb^{204} повышается до 0,001%, что было практически показано при анализе моноизотопа Pb^{208} (см. ниже табл. 2). Дискриминацию масс прибора при использовании ВЭУ определяли, анализируя выпущенный Национальным Бюро Стандартов США эталон SRM 982 (Pb^{208} : $\text{Pb}^{206} \approx 1:1$). Средний результат при $\Delta M = 2$ составил 1,00235 с ошибкой не более $\pm 0,00005$.

3. При малых токах изотопа Pb^{204} ($10^{-14} - 10^{-17}$ а) дискретность потока частиц приводит к ощутимым флуктуациям величины ионного тока во времени. Средняя величина флуктуации в % определяется простым соотношением

$$d = \frac{100}{\sqrt{n\tau}}, \quad (2)$$

где n — число ионов, поступающих на коллектор в секунду, τ — постоянная времени регистрирующего устройства (сек).

Из табл. 1 видно, что они весьма значительны, и при низком уровне шума самого измерительного канала (как в рассмотренном выше) они по существу определяют случайную ошибку определения величины максимума пика Pb^{204} и уровня его основания. Из табл. 1 следует также, что увеличение τ до значений, например 0,5 и 1,0 сек, не приводит к радикальному снижению флуктуаций. Уменьшение роли вносимых ими случайных погрешностей зависит исключительно от статистики измерений максимума пика, а также от разрешения, которое, как мы уже отмечали, определяет уровень тока рассеянных ионов.

4. Амплитуды пиков изотопа Pb^{204} (в зависимости от его содержания) составляют обычно от милливольта до десятков милливольт. Такие пики в принципе можно весьма точно измерять с помощью выпускаемых уже сейчас цифровых вольтметров, имеющих чувствительность до 1–10 мкв (как например, прибор TR-6515, применяемый нами сейчас для измерения пиков пространственных изотопов, или отечественные приборы Ш-1513 и В-2-22). Однако наличие ряда других рассмотренных выше источников ошибок делает более предпочтительными измерения Pb^{204} с помощью самопишущих автопо-

Таблица 1

Статистические флуктуации ионного тока (величина d в % отн)

Ионный ток, а	τ , сек		
	0,1	0,5	1,0
10^{-14}	1,3	0,57	0,40
10^{-15}	4,0	1,8	1,3
10^{-16}	13	5,7	4,0
10^{-17}	40	18	13

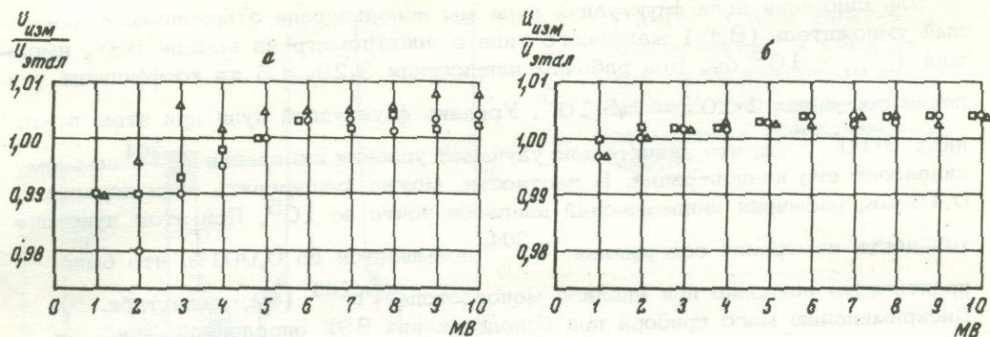


Рис. 2. Результаты калибровки шкал (0–10 мв) самопишущих автопотенциометров

а – автопотенциометр ЭПП-09; б – автопотенциометр КСП-4;

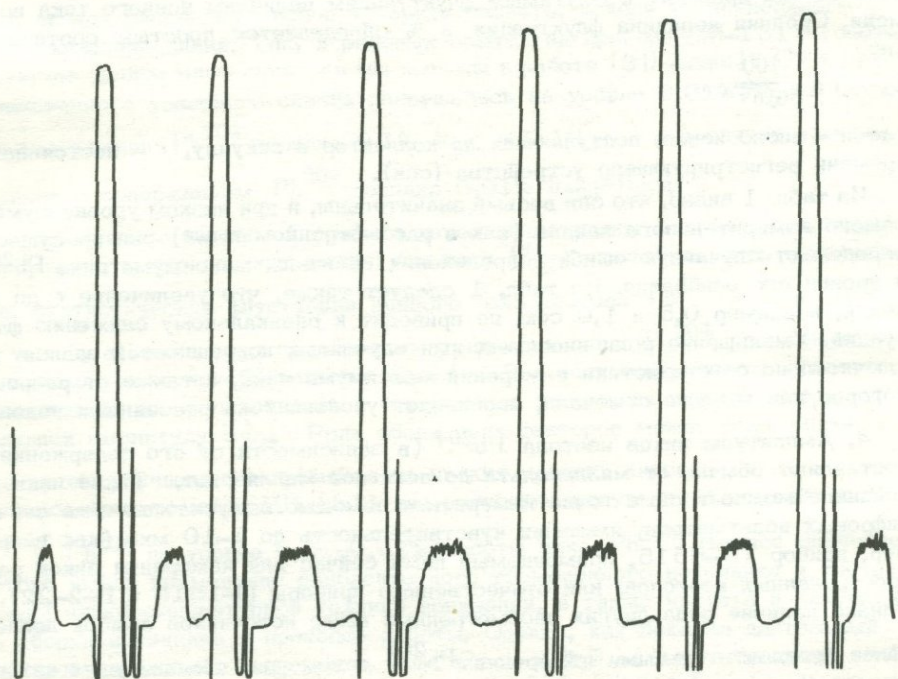


Рис. 3. Пример рабочей записи серии пиков изотопов Rb^{204} и Rb^{206} при измерении отношения Rb^{206}/Rb^{204} . Величина Rb^{206}/Rb^{204} около 3000, пик Rb^{206} на шкале 10 в, пик Rb^{204} на шкале 0,03 в, нуль на шкале 0,03 в намерено "сбит"

тениометров, дающих возможность получить полную кривую изотопных пиков. Проведенные нами специальные измерения (рис. 2) показали, что по сравнению с ЭПП-09 новый автопотенциометр типа КСП-4 обладает значительно лучшей линейностью шкалы, хотя формально класс точности КСП-4 (0,25%) лишь вдвое выше, чем у ЭПП-09. Применение КСП-4 в изотопном анализе свинца улучшило правильность результатов определения изотопа Rb^{204} , так как преимущество КСП-4 по точности особенно ощутимо в начале шкалы при измерении милливольт – долей милливольт.

Амплитуды пиков Pb^{204} измеряли относительно пика Pb^{206} и в отдельных случаях — Pb^{208} . На диаграмме автопотенциометра (рис. 3) записывали от 15 до 30 пар пиков $Pb^{206} - Pb^{204}$, используя непрерывную развертку по магнитному полю с замедлением хода на вершине пика Pb^{204} и ускорением развертки между пиками. При вычислении изотопных отношений амплитуды пиков известным графическим приемом приводили к одному моменту отсчета.

5. При измерении малого ионного тока "рабочим" является начальный участок вольт-амперной характеристики высокоомного измерительного резистора: малый ток — малое падение напряжения. Электрическая градуировка этой области характеристики пока еще весьма неточна. Даже в основном диапазоне эта характеристика снимается с погрешностью 0,05–5% в зависимости от номинала резистора [1]. В то же время опасным с точки зрения нарушения линейности является именно начальный участок вольт-амперной характеристики. Еще большие трудности существуют при проверке линейности коэффициента усиления умножителей в области малых входных токов. Поэтому есть основания считать эти плохо контролируемые факторы возможными источниками систематических ошибок при измерениях ионного тока Pb^{204} .

6. Важным условием для точного измерения содержания изотопа Pb^{204} является чистота масс-спектра свинца в отношении линий, имеющих $M/e = 204$. Даже при получении ионных токов методом поверхностной ионизации (несмотря на его большие преимущества в этом отношении перед методом электронного удара), сохраняется некоторая опасность появления линий углеводородов.

Так, Палмер [7] с нетренированной вольфрамовой ленты при температуре 600–900°C наблюдал углеводородные линии интенсивностью $10^{-14} - 10^{-15}$ а в диапазоне 12–400 М/е. При недостаточном обезгаживании деталей ионоисточника мы в некоторых случаях при температуре ионизатора 800–900°C наблюдали непрерывный спектр массовых линий. Их интенсивность в области 190–220 М/е составляла порядка $1 \cdot 10^{-16} - n \cdot 10^{-16}$ а.

Применяя в данной работе методику ионизации свинца в виде хромата на окисленном вольфраме [2], изотопную чистоту масс-спектра ионов Pb^+ мы контролировали в каждом измерительном опыте. Благодаря непрерывному характеру масс-спектра углеводородов критерием такой чистоты можно считать отсутствие линий на массах, соседних со свинцовыми: ниже 203 М/е и выше 209 М/е. Интенсивность линий не превышала уровень $5 \cdot 10^{-18}$ а. Наблюдаемые при измерении некоторых образцов линии 203 и 205 М/е принадлежат таллию, а линия 209 М/е — висмуту. Высокая чистота получавшихся масс-спектров свинца, на наш взгляд, подтверждается исключительно низким значением пика Pb^{204} , которое с хорошей воспроизводимостью фиксировалось в опытах (табл. 2). Последнее обстоятельство говорит также и о достаточно низкой примеси фонового свинца и отсутствии эффекта "памяти".

Эталонная изотопная смесь.

Методика приготовления и анализ точности

Все перечисленные факторы, несмотря на ряд мероприятий по оптимизации методики, остаются источниками ошибок. Следует отметить, что вклад систематических ошибок в суммарную ошибку определения является доминирующим. Он зависит, как показывает опыт, от применяемой методики измерений, типа масс-спектрометра и даже от особенностей конкретного его образца. Если установление величины случайной ошибки не вызывает принципиальных трудностей, то оценка систематической ошибки требует проведения измерений по эталонному образцу с известным содержанием определяемого изотопа. Поскольку

Таблица 2

Результаты определений изотопного состава свинца в продуктах электромагнитного разделения

Образец	Номер опыта	Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸	Атомный вес
Свинец, обогащенный по Pb ²⁰⁸ (образец 538)	450	0,0015	0,0515	0,2435	99,703	
	478	0,0014	0,0507	0,2417	99,706	
	523	0,0016	0,0508	0,2337	99,714	
Среднее		0,0015	0,0510	0,2396	99,708	208,04
Свинец, обогащенный по Pb ²⁰⁴ (образец 507)	462	57,52	19,08	9,109	14,28	
	463	57,44	19,12	9,121	14,33	
Среднее		57,48	19,10	9,115	14,305	205,27

для контроля измерения низких содержаний Pb²⁰⁴ такие образцы отсутствуют, авторы, учитывая актуальность задачи, приготовили первичный синтетический эталон свинца с содержанием Pb²⁰⁴ порядка 0,1%¹.

Следует подчеркнуть, что в синтетических эталонных смесях точность паспортного содержания малораспространенных изотопов неизбежно намного ниже, чем для основных изотопов. Аналогичная зависимость наблюдается и в обычных не синтетических эталонах, например, для стандарта N.B.S. SRM 983, в котором при содержании Pb²⁰⁴ 0,0342% оцененная ошибка равна ±0,0020% или 5,8% относительных. Однако снижаются и требования к этой точности:

суммарная ошибка определения Pb²⁰⁴, которую нужно контролировать с помощью данного эталона, всегда значительно выше ошибок определения распространенных изотопов, в частности Pb²⁰⁸ и Pb²⁰⁶.

Приготовление эталона по существу заключалось в добавке небольшого точно дозированного количества изотопа Pb²⁰⁴ к Pb²⁰⁸. При выборе исходных веществ основным условием являлась высокая чистота основного компонента в отношении Pb²⁰⁴. Из проанализированных нами продуктов электромагнитного обогащения наиболее удовлетворительным оказался "моноизотоп" Pb²⁰⁸ (99,7%), в котором содержание Pb²⁰⁴ было близко к пределу обнаружения (см. табл. 2)².

¹Первичные синтетические эталоны изотопного состава свинца впервые созданы в Институте Карнеги Дж. Тилтоном [4] и позже в Национальном Бюро Стандартов США. Эти эталоны, приготовленные весовым способом из "моноизотопов" Pb²⁰⁸ и Pb²⁰⁶, рассчитаны на калибровку масс-спектрометров. Величины эталонных отношений равны порядка 1±2. Их относительные погрешности по оценкам самих авторов составляют: для эталона 1:1 Дж. Тилтона — 0,3% и для эталонов NBS — около 0,01%.

²Образец с эталонным отношением Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁴ по ряду причин был бы предпочтительнее, однако в имевшихся обогащенных изотопах Pb²⁰⁶ примесь Pb²⁰⁴ была слишком высокой.

В качестве второго компонента смеси использовали свинец, обогащенный по Pb^{204} до 57%.

Исходные изотопно-обогащенные сульфаты свинца в небольших количествах были получены нами из Госфонда стабильных изотопов СССР. Для очистки сульфаты (~ 20 мг Pb^{208} и 9 мг Pb^{204}), растворяли в HNO_3 , и из азотнокислых растворов свинец осаждали электролитически на платиновых анодах в виде PbO_2 , после чего свинец вновь переводили в сульфаты. Сульфаты взвешивали в платиновых микротиглях и затем растворяли в HNO_3 . Полученные растворы переносили в кварцевые колбы с внутренней и внешней пришлифованными пробками. Герметичность этих колб предварительно проверяли в течение 2 месяцев, контролируя с помощью аналитических весов постоянство веса заполненных водой колб. При подготовке посуды, реактивов и во всех операциях были приняты меры для исключения контаминации посторонним свинцом.

При расчете концентраций свинца в полученных растворах вес растворенных сульфатов ввиду малости навесок, с которыми приходилось манипулировать, использовали только как ориентировочные величины. Точные значения концентраций определяли методом изотопного разбавления относительно третьего раствора — трасера Pb^{206} (табл. 3). Растворы дозировали по весу, используя аналитические весы, а в случае навесок $\sim 0,1$ г — прокальброванные микроаналитические весы (до $1 \cdot 10^{-5}$ г). Эталонный образец "208-204" № 1 с отношением Pb^{208}/Pb^{204} , равным по расчету 935, получили путем смешения точных аликвот исходных растворов: 25,5282 г (раствор Pb^{208}) и 0,12480 г (раствор Pb^{204}).

Рассмотрим вопрос о точности полученного значения Pb^{208}/Pb^{204} . Введем обозначения:

N_1 — число атомов свинца в дозированном количестве I компонента смеси — "моноизотопе" Pb^{208} ;

N_2 — то же для II компонента — свинца, обогащенного по Pb^{204} ;

α_1^i, α_2^i — распространенность изотопов свинца в этих компонентах ($i = 204, 206, 207, 208$).

Отношение распространенностей Pb^{208} и Pb^{204} в смеси равно:

$$K = \frac{N_1 \alpha_1^{208} + N_2 \alpha_2^{208}}{N_1 \alpha_1^{204} + N_2 \alpha_2^{204}} = \frac{N_1(1 - \sum \alpha_1^i) + N_2 \alpha_2^{208}}{N_1 \alpha_1^{204} + N_2(1 - \sum \alpha_2^j)} \quad (i \neq 208, j \neq 204). \quad (3)$$

Рассматривая K как функцию измеряемых величин x , погрешности которых некоррелированы, можно для относительной ошибки $\frac{\Delta K}{K}$ получить выражение:

$$\frac{\Delta K}{K} = \left[\left(f_1 \frac{\Delta N_1}{N} \right)^2 + \left(f_2 \frac{\Delta N_2}{N} \right)^2 + \left(f_3 \frac{\Delta \alpha_1^{204}}{\alpha_1^{204}} \right)^2 + \left(f_4 \frac{\Delta \alpha_2^{208}}{\alpha_2^{208}} \right)^2 + \sum \left(f_5 \frac{\Delta \alpha_1^i}{\alpha_1^i} \right)^2 + \sum \left(f_6 \frac{\Delta \alpha_2^i}{\alpha_2^i} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где $i = 206, 207$ и коэффициенты f в общем виде равны

$$f = \frac{\partial K}{\partial x} \cdot \frac{x}{K}. \quad (5)$$

Таблица 3

Определение концентрации свинца в исходных растворах методом изотопного разбавления

Раствор	Определение	Аликвота раствора (г)	Аликвота раствора трасера (г)	Изотопное отношение	Концентрация в растворе (мкг/г)	Среднее (мкг/г)
Pb ²⁰⁸	I	1,9918	0,3425	208/206 = = 1,932	136,84	137,0
	II	2,6471	0,2820	208/206 = = 3,1157	137,16	
Pb ²⁰⁴	I	1,3866	0,9025	204/206 = = 0,10608	50,58	50,575
	II	1,4897	0,8977	204/206 = = 0,11423	50,57	

После дифференцирования и подстановки значения измеряемых величин получаем

$$\frac{\Delta K}{K} = \left[0,97 \left(\frac{\Delta N_1}{N_1} \right)^2 + 0,97 \left(\frac{\Delta N_2}{N_2} \right)^2 + 9,03 \cdot 10^4 (\Delta a_1^{204})^2 + 0,062 \left(\frac{\Delta a_2^{208}}{a_2^{208}} \right)^2 + (\Delta a_1^{206})^2 + (\Delta a_1^{207})^2 + 0,024 \left(\frac{\Delta a_2^{207}}{a_2^{207}} \right)^2 + 0,11 \left(\frac{\Delta a_2^{206}}{a_2^{206}} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Перейдем к оценке величин частных ошибок $\frac{\Delta x}{x}$ или Δx .

N_1 и N_2 линейно зависят от величины концентрации раствора - трасера Pb²⁰⁶, неопределенность которой может доходить до 0,5-0,8%. Однако, как можно показать из несложных выкладок, эта величина фактически не участвует в расчете K, так что в формуле (3) она сокращается¹. То же самое относится к изотопному составу трасера. Таким образом, в ΔN_1 и ΔN_2 входят только ошибки взвешивания растворов и ошибки измерения изотопного отношения в смеси аликвоты исходного раствора и трасера (см. табл. 3).

Ошибки взвешивания даже при навесках раствора ~ 0,1 г - не хуже 0,01% и их вклад пренебрежимо мал.

Для величины ошибок измерения отношений соизмеримых изотопных пиков (величина отношения 1+16) мы располагаем достаточно точными оценками [3] из данных анализа эталона С1Т, аттестованного недавно в Национальном Бюро Стандартов США [5]. Средней ошибкой результата единичного опыта из этих данных можно считать величину 0,27% - среднее относительное отклонение от данных NBS плюс средний коэффициент вариации.

Анализируя основную расчетную формулу метода изотопного разбавления, можно показать, что ошибка измерения изотопного отношения входит в вели-

¹При оценке применимости для данной задачи метода изотопного разбавления это обстоятельство имело решающее значение.

чину $\Delta N_1/N_1$ и $\Delta N_2/N_2$ соответственно с факторами 1,0 и 1,2. Таким образом, $\Delta N_1/N_1 = 0,27\%$ и $\Delta N_2/N_2 = 0,32\%$. Для погрешностей определения содержаний a_2^{206} , a_2^{207} и a_2^{208} , учитывая зависимость

$$a_2^i = \frac{K^i/206}{\sum_i K^i/206} \quad (i = 204, 206, 207, 208) \quad (7)$$

(где $K^i/206$ — измерявшиеся изотопные отношения), и наличие двух параллельных опытов (см. табл. 2), получаем: $\Delta a_2^{206}/a_2^{206} = 0,16\%$, $\Delta a_2^{207}/a_2^{207} = 0,27\%$, $\Delta a_2^{208}/a_2^{208} = 0,25\%$.

Для определения малораспространенных изотопов (в нашем случае — содержания a_1^{204} , a_1^{206} и a_1^{207}) подобные оценки точности невозможны. Поэтому в качестве величин ошибок мы должны здесь принять некоторые пределы, которые в нормальных условиях опыта не могут быть превзойдены. При измерении Pb^{204} в "моноизотопе" Pb^{208} таким пределом можно считать (см. табл. 2)

$\Delta a_1^{204} = a_1^{204} = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Это эквивалентно допущению, что измерявшийся на массе 204 пик целиком вызван помехами (изобарная линия, загрязнение обычным свинцом и т.д.).

Аналогично примем $\Delta a_1^{206} = a_1^{206} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ и $\Delta a_1^{207} = 0,5 a_1^{207} = 1,2 \cdot 10^{-3}$, что является заведомо завышенными оценками ошибок. После всех необходимых согласно формуле (6) вычислений окончательно получаем $\Delta K/K = 1,5\%$, а эталонное отношение Pb^{208}/Pb^{204} в приготовленной смеси, названной нами "208-204" № 1, равно 935 ± 14 .

Результаты изотопного анализа синтетической эталонной смеси ИГЕМ «208—204» № 1

Нами было проведено две серии анализов приготовленного эталона. Основные детали методики описаны выше. Во всех опытах, за исключением трех первых, помимо эталонного отношения Pb^{208}/Pb^{204} измеряли отношения Pb^{208}/Pb^{206} и Pb^{208}/Pb^{207} .

Амплитуды пика Pb^{208} при измерениях в разных опытах составляли от 6 до 9,5 в, пиков Pb^{204} и Pb^{206} — от 6 до 9,5 мв.

В первой серии анализов (табл. 4) пики записывали с помощью автопотенциометра ЭПП-09. Для эталонного отношения Pb^{208}/Pb^{204} доверительный 2S-предел среднего благодаря малой случайной ошибке ($V_{ед} = 0,95\%$) достаточно узок и составляет $977,7 \pm 7$. Отклонение этого среднего от эталонного значения, очевидно, лежит за пределами оцененной погрешности эталонного значения и составляет +4,6 % отн.

Отклонение измеренного содержания Pb^{204} (0,1018%) от рассчитанного (0,1065 ± 0,0016) по абсолютной величине равно 0,0047%.

Во второй серии анализов (табл. 5) использовался автопотенциометр КСП-4, имеющий как показано выше, более линейную шкалу. Для эталонного отношения Pb^{208}/Pb^{204} доверительный 2S-предел среднего составляет $950,6 \pm 3$. Различие эталонного значения и среднего из 8 анализов составляет всего +1,7 % отн.

Таблица 4

Результаты измерения изотопных отношений в синтетической эталонной смеси ИГЕМ "208-204" № 1 (регистрация пиков на ЭПП-09)

Номер опыта	Pb^{208}/Pb^{204}	Pb^{208}/Pb^{206}	Pb^{208}/Pb^{207}
487	967,7	-	-
488	973,1	-	-
489	966,7	-	-
508	993,0	1147,0	397,3
510	981,6	1131,7	395,3
516	982,8	1125,0	395,2
521	978,9	1130,6	394,8
Среднее \bar{x}	977,7	1133,6	395,7
$S_{сд}$	9,3	9,4	1,1
$S_{\bar{x}}$	3,5	4,7	0,6
$V_{сд}(\%)$	1,0	0,8	0,3

Таблица 5

Результаты измерения изотопных отношений в синтетической эталонной смеси ИГЕМ "208-204" № 1 (регистрация пиков на КСП-4)

Номер опыта	Pb^{208}/Pb^{204}	Pb^{208}/Pb^{206}	Pb^{208}/Pb^{207}
538 ^б	949,5	1083	382,6
538 ^в	951,8	1092	390,9
542	948,8	1099	388,8
543	958,2	1088	388,9
544 ^а	950,2	1123	390,7
544 ^б	952,2	1103	385,6
545 ^а	950,0	1097	387,3
545 ^б	943,9	1098	390,5
Среднее	950,6	1098,0	388,2
$S_{сд}$	4,0	12,0	2,9
$S_{\bar{x}}$	1,4	4,2	1,0
$V_{сд}(\%)$	0,4	1,1	0,7

Соответствующее различие содержаний ($0,1065 \pm 0,0016$) и $0,1047\%$ (измеренное) равно по абсолютной величине всего $0,0018\%$. Эти различия являются незначимыми, так как они перекрываются погрешностями рассчитанного и измеренного значений.

Полученные результаты несомненно являются вполне удовлетворительными. Они показывают, что проблема правильного определения низких содержаний изотопа Pb^{204} может быть успешно решена при внимательном учете и устранении возможных источников ошибок масс-спектрометрического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Илюкович А.М. Измерение больших сопротивлений. Изд-во "Энергия", 1971.
2. Чернышев И.В., Шанин Л.Л. Поверхностная ионизация свинца на окисленном вольфраме. — Докл. АН СССР, серия физ. химии, 1969, 188, № 6.
3. Чернышев И.В., Шанин Л.Л., Маланьин Б.К., Агапова А.А. Изотопный анализ с применением поверхностной ионизации, цифровой регистрации масс-спектров и обсчетом данных на ЭВМ. — Материалы I Всес. конф. по масс-спектрометрии. "Наука", 1972.
4. Doe B.R. Lead isotope standards. Colloquium on the geochronology of Phanerozoic orogenic belts. Switzerland, 1969.
5. Catanzaro E. J. Earth and Planetary Science Letters, 1968, 3.
6. Catanzaro E. J., Murphy T. J., Shields W. R. and Garner E. L. — J. Res. Natl. Bur. Stand., 1968, 72A.
7. Palmer G. H. I. Nucl. Enrgy, 1958, 7, N 1/2.

ЦИФРОВАЯ РЕГИСТРАЦИЯ МАСС-СПЕКТРОВ СВИНЦА И УРАНА И ИХ ОБРАБОТКА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ

Системы высокоточного измерения ионных токов в масс-спектрометрическом изотопном анализе могут быть осуществлены на основе использования современных цифropечатающих вольтметров (ЦПВ). Для повышения точности анализа существенное значение имеет как высокий класс точности подобных регистраторов (0,01–0,1%), так и их быстродействие. Последнее делает возможным применение скоростных разверток масс-спектров и получение достаточно большой и необходимой статистики измерений изотопных пиков.

Первый опыт использования цифropечатающей регистрации при изотопном анализе свинца [1,2] отчетливо показал преимущества этой методики в отношении точности измерений. Однако в ходе этой работы мы столкнулись с проблемой обработки данных анализа. "Ручная" (с помощью настольных вычислительных машин) обработка получаемых в одном анализе нескольких сотен цифр оказывается непродуктивной даже в том случае, когда она сводится к минимально необходимому объему вычислений, например, только расчету изотопных отношений. Статистический же анализ данных (расчеты дисперсий, оценка резко выпадающих значений и т.д.) в этих условиях практически невозможен. Поэтому следующим, по-видимому, неизбежным шагом в развитии методики явилось применение для обработки данных изотопного анализа быстродействующей электронно-вычислительной машины (ЭВМ).

Ниже рассмотрен однолучевой метод измерения изотопных отношений, использующий цифровую регистрацию масс-спектров, и результаты практического осуществления программированного машинного обьсчета для оценки возможностей, которые он дает для повышения точности конечных результатов и снижения непродуктивных затрат времени. Описываемая методика цифровой регистрации длительное время применяется нами в ИГЕМ АН СССР. Она оказалась весьма надежной и удобной в работе. Достигнутая с ее помощью точность при изотопном анализе свинца и урана характеризуется среднеквадратичной погрешностью единичного опыта 0,08–0,28 % отн. в зависимости от величины измеряемого изотопного отношения.

СИСТЕМА ЦИФРОВОЙ РЕГИСТРАЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ

Эффективность работы по усовершенствованию метода измерения ионных токов зависела от ряда других условий масс-спектрометрического анализа: в первую очередь, от способа получения ионных пучков и разрешения масс-спектральных линий. Работа проводилась на масс-спектрометре МИ-1311. Примененные методы поверхностной ионизации свинца [2,3] и урана [4] позволили получать продолжительные и стабильные по времени токи ионов Pb^+ и U^+ . Разрешение линий соседних по массе изотопов свинца достигалось в рядовых анализах на достаточно низких уровнях высоты пиков¹.

¹ Более подробно вопрос о разрешении линий при изотопном анализе свинца рассматривается в статье И.В.Чернышева, А.А.Агаповой и Л.Л.Шанина в настоящего сборника.

Перечисленные условия создали предпосылки для реализации возможностей однолучевого метода в отношении достижения высокой точности измерения изотопных отношений. Блок-схема разработанной системы регистрации масс-спектров показана на рис. 1.

На первом этапе работы в качестве регистратора выходных напряжений электрометрического усилителя (УПТ) использовался цифровой печатающий вольтметр ЭШВ-3 класса 0,1%, а также аналогичный ему прибор ЭЦР-1. В последний период работы 1971-72 гг. мы применяли японский вольтметр TR-6515 класса 0,01%. Этот прибор благодаря наличию пяти декад и высокой чувствительности (10 мкв) позволил резко снизить погрешности измерения выходных напряжений. Для особо интересовавших нас напряжений 100 мв и выше эта погрешность сводилась к величине 0,015%. Показания вольтметров систематически проверяли с помощью прецизионного потенциометра Р-309 класса 0,005%.

Представленная на рис. 1 система регистрации, помимо цифropечатающего вольтметра и блоков масс-спектрометра, включает ряд дополнительных узлов. Кратко рассмотрим их функции и некоторые особенности методики работы.

1. Приставка к блоку регулировки тока электромагнита масс-спектрометра. С помощью потенциометров, встроенных в цепь регулировки тока электромагнита, осуществляли подбор и установку нескольких уровней тока, отвечающих настройке на приемную щель линий анализируемых изотопов. Таким образом, в нашей системе применена ступенчатая развертка масс-спектров по магнитному полю. Она позволяет преодолеть существенную трудность применения непрерывных разверток в условиях низкой скорости измерений вольтметров в режиме цифropечати (не более 2 изм/сек) и необходимость определения момента прохождения пика через максимум и остановки хода развертки. В примененной ступенчатой развертке положения ионных лучей изотопов, отвечающие максимумам их интенсивности, являются фиксированными. Максимальное число включаемых уровней тока электромагнита равно 5.

2. Источник затухающего синусоидального напряжения, которое для снижения эффекта гистерезиса накладывается на опорное напряжение (в блоке регулировки тока электромагнита) после его скачкообразного изменения.

3. Индикатор положения ионного луча в щели приемника. Использовано устройство, описанное ранее в работе [4].

Индикация

положения ионного луча

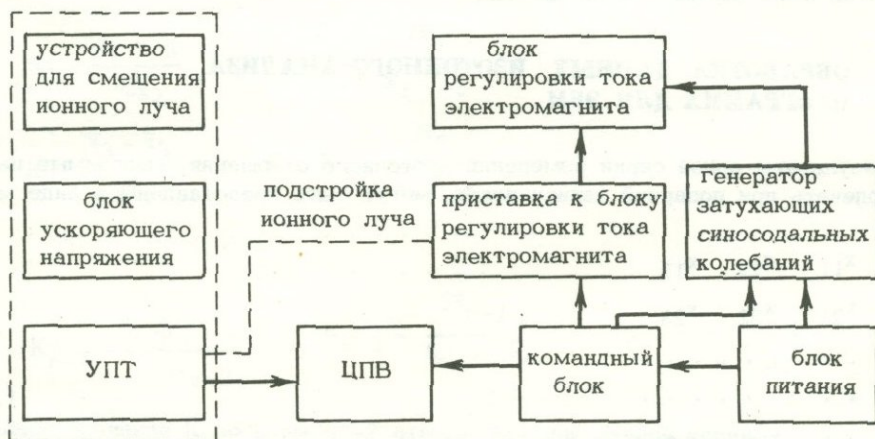


Рис. 1. Блок-схема регистрации ионных токов

4. Командный блок, вырабатывающий командные импульсы для управления процессом измерения. Серия командных импульсов, имеющих амплитуду ~ 80 в, состоит из импульса включения нужного канала — уровня тока электромагнита, импульса запуска генератора затухающего синусоидального напряжения и группы импульсов (их число в командном блоке регулируется и может выбираться в зависимости от характера измерений), осуществляющих последовательные запуски вольтметра для измерений амплитуды пика. В ходе измерений достигается строгое равенство интервалов времени между подобными сериями управляющих импульсов и отдельными импульсами внутри серии.

Нами разработаны и применены два варианта командного блока: двухканальный блок КБ-2, собранный на основе мультивибратора, и пятиканальный КБ-3, построенный на однотипных триггерных ячейках. Пятиканальный блок позволяет вести измерение одновременно 5 изотопных пиков, используя как прямой, так и циклический ход ступенчатой развертки. Ниже рассмотрены программа обработки данных анализа на ЭВМ и результаты, полученные для случая попарной записи пиков: для свинца $Pb^{206} - Pb^{208}$, $Pb^{204} - Pb^{206}$, $Pb^{206} - Pb^{207}$ и в некоторых случаях $Pb^{207} - Pb^{208}$, для урана $U^{235} - U^{238}$, $U^{234} - U^{235}$.

При дискретной регистрации максимумов изотопных пиков приведение их амплитуд к одному моменту отсчета допускает весьма простое решение, если интервалы времени между измерениями пиков задаются равными ($\Delta t = \text{const}$), как это предусмотрено в описанном командном блоке. Для случая попарной записи пиков способ расчета изотопных отношений, основанный на линейной интерполяции, будет приведен ниже. При выборе конкретных значений интервала Δt исходили из двух условий: 1) из эмпирически установленного времени выхода пика на максимум в ходе ступенчатой развертки; 2) из времени, необходимого для спада выходного сигнала УПТ (допустимая величина остаточного сигнала выбирается в зависимости от амплитуды меньшего из пиков и требуемой точности измерения изотопного отношения). В наших измерениях величина Δt устанавливалась от 11 до 25 сек.

Описанная система регистрации является достаточно скоростной, позволяя измерять до 5 пиков в минуту. С ее помощью процесс измерения в большой мере автоматизируется и сводятся к минимуму субъективные ошибки оператора. Хотя авторы не ставили целью осуществить параллельное с ходом анализа кодирование данных, разработанные устройства и методика работы являются для этого необходимыми элементами. Следует отметить, что применение ЭВМ для обработки результатов анализа облегчалось простотой и унифицированностью принятой нами формы вывода данных.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА. ПРОГРАММА ДЛЯ ЭВМ

Результаты одной серии измерений изотопного отношения, выводимые на цифropечать при попарной записи пиков, могут быть представлены в виде матрицы

$$\begin{array}{ccc}
 x_{11} & x_{12} & x_{13} \\
 x_{21} & x_{22} & x_{23} \\
 \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots \\
 x_{i1} & x_{i2} & x_{i3} \\
 \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots \\
 x_{n1} & x_{n2} & x_{n3}
 \end{array} \quad (1)$$

где x_{ij} — выходные напряжения УПТ, i — номера пиков, j — номера параллельных измерений максимума пика ($j = 1, 2, 3$). Измерения изотопных пиков чередуются, строки с нечетными номерами отвечают измерению пика легкого изотопа (А), строки с четными номерами — измерению пика тяжелого изотопа (В). Общее число строк n может, вообще говоря, быть произвольным, но должно быть четным. Измерение изотопного отношения А/В складывается из нескольких подобных серий измерений, разделенных между собой проверкой нуля измерительного канала и положения ионных лучей относительно приемной щели. Для других определяемых в данном опыте изотопных отношений этот измерительный цикл повторяется. Объем серий и их число, естественно, могут варьировать.

Таким образом, обработка данных анализа может быть сведена к обсчету числовых массивов типа (1), а также и их совокупности отдельно по каждому изотопному отношению. Программа обработки была составлена для электронно-вычислительных машин системы М-20 непосредственно в коде машинных операций. Рассмотрим алгоритм программы.

1. По совокупности значений x_{ij} отдельно для пиков изотопа А и В рассчитывается среднеквадратичный разброс

$$S = \left[\frac{\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{\frac{n}{2} (m - 1)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

где \bar{x}_i — среднее по строке, остальные обозначения те же, что в матрице (1). Далее на основании критерия

$$|x_{ij} - \bar{x}_i| \geq 2S$$

или

$$|x_{ij} - \bar{x}_i| \geq 3S$$

производится выбраковка резко выпадающих индивидуальных значений x_{ij} . Как и расчет S , эта операция проводится отдельно по изотопам А и В, учитывая неодинаковость некоторых условий измерения, в первую очередь, величин ионных токов.

2. На основании величин \bar{x}_i , скорректированных после выбраковки отдельных значений x_{ij} , рассчитывается $n-2$ отношений амплитуд пиков

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_3}{2\bar{x}_2} & K_2 &= \frac{2\bar{x}_3}{\bar{x}_2 + \bar{x}_4} \\ K_3 &= \frac{\bar{x}_3 + \bar{x}_5}{2\bar{x}_4} & K_4 &= \frac{2\bar{x}_5}{\bar{x}_4 + \bar{x}_6} \\ \dots & & \dots & \\ \dots & & \dots & \\ K_{n-3} &= \frac{\bar{x}_{n-3} + \bar{x}_{n-1}}{2\bar{x}_{n-2}} & K_{n-2} &= \frac{2\bar{x}_{n-1}}{\bar{x}_{n-2} + \bar{x}_n} \end{aligned} \quad (3)$$

и среднее значение \bar{K} по всем $n-2$ отношениям для данной серии.

3. По обычной формуле рассчитывается среднеквадратичный разброс для полученного ряда значений K_1, K_2, \dots, K_{n-2} и по $2S$ -или $3S$ -критерию исключаются резко выпадающие значения. Далее в случае выбраковки значений рас-



считываются новые значения \bar{K} , S_{K_i} , а также $S_{\bar{K}}$ и соответствующие коэффициенты вариации. Учитывая, что из найденных выше значений K_i независимыми являются только половина их, среднеквадратичную ошибку среднего вычисляли по формуле:

$$S_{\bar{K}} = \frac{S_{K_i}}{\sqrt{m/2}}, \quad (4)$$

где m — число оставшихся после отбраковки изотопных отношений K_i .

Таким образом, исключение выпадающих результатов происходит в две стадии. Выбраковка значения x_{ij} (см. пункт 1) позволяет исключить отсчеты, совпавшие с кратковременными пульсациями ионного тока или нуля измерительного канала. Выбраковка значений K_i снижает эффект дрейфа величины ионного тока.

4. Генеральное среднее значение изотопного отношения $K_{A/B}$ рассчитывается как средневзвешенное по всем сериям. Для оценки воспроизводимости измерений отношения A/B в опыте по данным всех серий рассчитываются две среднеквадратичные ошибки:

$$S_1 = \left[\frac{\sum_{\phi} \sum_i (K_i \phi - K_{A/B})^2}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (5)$$

и

$$S_2 = \left[\frac{\sum_{\phi} \sum_i (K_i \phi - \bar{K}_{A/B})^2}{N - 1} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где ϕ — номер серии, N — общее число индивидуальных значений K_i , оставшихся в сериях после выбраковки. Величина ошибки S_2 отражает среднюю внутрисерийную воспроизводимость измерений отношения A/B внутри серий, в то время, как S_1 дополнительно учитывает неоднородность результатов, вызываемую различием условий измерений в отдельных сериях, в частности, временным фактором.

На основе среднеквадратичных ошибок S_1 и S_2 рассчитываются также соответствующие ошибки генерального среднего:

$$S_{1k} = \frac{S_1}{\sqrt{N}} \quad (7)$$

$$S_{2k} = \frac{S_2}{\sqrt{N}} \quad (8)$$

и отвечающие ошибкам S_1, S_2, S_{1k}, S_{2k} , коэффициенты вариаций V_1, V_2, V_{1k}, V_{2k} .

По описанной схеме обрабатываются результаты, полученные по каждому изотопному отношению.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАШИНОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА

Работа проводилась на вычислительной машине БЭСМ-4. На рис. 2 приведено фото рабочей ленты с результатами обсчета одной серии измерений изотопного отношения U^{235}/U^{238} . На печать выданы индивидуальные значения отношения \bar{K} (верхний столбец), в нижнем столбце дано число изотопных отношений до выбраковки (седьмая строка), число их после выбраковки резко выпавших значений (шестая строка), среднее значение \bar{K} по серии (пятая строка) значения ошибок S_{k_i} , $S_{\bar{k}}$, V_{k_i} , $V_{\bar{k}}$ (соответственно четвертая, первая, вторая,

третья строки). Коэффициенты вариации V_{k_i} и $V_{\bar{k}}$ выражены в долях от единицы. В случае выбраковки выпавшее отношение заменяется нулем. В итоге обработки подобных серий измерений для данного изотопного отношения на печать выдаются значения $K_{A/B}$, $IK_{A/B}$, S_1 , S_2 , S_{1k} , S_{2k} , V_1 , V_2 , V_{1k} , V_{2k} .

Были обработаны данные 20 изотопных анализов свинца и урана. Наиболее ценные итоги машинной обработки так или иначе связаны с получением дисперсионных характеристик.

Весьма существен вопрос о выбраковке выпадающих значений. Следует отметить, что повышение воспроизводимости лишь увеличивает относительную роль резко выпадающих результатов. На стадии расчета изотопных отношений было зафиксировано 90 случаев выбраковки результатов по 2 критерию. Из них лишь 4 были исключены по 3 S-критерию. По-видимому, 3 S-критерий для данной задачи оказывается слишком мощным. Ранее при ручном обсчете части этих опытов также производилась выбраковка выпадающих

+++00	896970447
+++00	896792239
+++00	897234043
++-00	897103712
+++00	896671167
+++00	897083163
+++00	897300574
+++00	896990038
+++00	896821708
+++00	896845573
+++00	896421272
+++00	896253189
+++00	897020198
+++00	897628145
+++00	896956349
+++00	896931095
+++00	897395436
+++00	897307315
+++00	897055076
+++00	896883718
+-03	100700616
+-03	355015906
+-03	112265886
+-03	318443311
+++00	896983223
+++02	200000000
+++02	200000000

Рис. 2. Рабочая лента с результатами обработки на ЭВМ одной серии измерений изотопного отношения (отношение U^{235}/U^{238} , трасер U^{235} , опыт № 370)

значений, которую можно назвать интуитивной. Результат проверки оказался весьма интересным: справедливость такой интуитивной выбраковки подтверждена по 2 S-критерию только в 9 случаях из 37. С этой точки зрения машинный обсчет, допускающий строгую оценку совместимости результатов, следует признать важным элементом при выполнении прецизионных изотопных анализов.

Мы получили возможность строго оценить ошибки воспроизводимости внутри опытов, что в свою очередь позволило определить оптимальный объем серий измерений и их число в опыте. Отметим, что коэффициент вариации V_1 (см. обозначения) колебался от 0,08 до 0,5%.

С применением машинной обработки стала возможной достаточно быстрая оценка однородности средних значений изотопных отношений в отдельных сериях измерений и, в частности, оценка эффекта изотопного фракционирования в течение опыта. Такой анализ с помощью t-критерия был проведен для отношения Pb^{206}/Pb^{208} в 6 опытах. Во всех случаях на уровне достигнутой точности измерений временное изменение величины Pb^{206}/Pb^{208} обнаружено не было.

Экономия рабочего времени — обычный итог применения ЭВМ для вычислений — даже в применявшемся нами варианте с ручным кодированием данных оказалась весьма большой. Обсчет 4–5 анализов может быть произведен за один рабочий день с затратой 10 минут машинного времени.

Составленная программа универсальна и при соблюдении некоторых несложных условий может быть применена для обсчета масс-спектрометрических изотопных анализов любых элементов.

Авторы выражают глубокую благодарность Л.Л.Шанину за предложение использовать ЭВМ для данной задачи и Г.Ф.Рожковой за помощь при отработке программы на вычислительной машине БЭСМ-4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Есиков А.Д. Некоторые вопросы определения изотопного состава свинца на масс-спектрометре МИ-1301. — В сб. "Методические вопросы изотопной геологии", 1965.
2. Чернышев И.В., Шанин Л.Л. Вопросы методики масс-спектрометрического изотопного анализа свинца. Тезисы докладов на II Симпозиуме по применению стабильных изотопов в геохимии. Изд. ГЕОХИ, 1968.
3. Чернышев И.В., Шанин Л.Л. Поверхностная ионизация свинца на окисленном вольфраме. — Докл. АН СССР, серия физ. химии, 1969, 188, № 6.
4. Чернышев И.В., Шанин Л.Л. Масс-спектрометрическое определение изотопного состава микроколичеств свинца и урана. — Бюлл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. форм. АН СССР, вып. 9, 1969.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ СВИНЦОВО-ИЗОТОПНОГО ДАТИРОВАНИЯ

Различные методы хроматографии могут с успехом применяться как для количественного определения урана и тория в минералах, так и с целью дополнительной очистки свинца и урана, выделенных из пород и минералов, для масс-спектрального анализа.

Для количественного определения урана и тория в различных минералах нами применялись методы электрофореза на бумаге, хроматографии в тонком слое сорбента, а также метод распределительной хроматографии на бумаге.

Для проведения анализа методом электрофореза на бумаге мы пользовались приборами венгерской фирмы "Лабор" для горизонтального и вертикального электрофореза (ОЕ-201, ОЕ-202). В качестве электролита применялся 0,05М раствор лимонной кислоты [1].

Электрофорез проводили при 1400 в, в течение 2,5 часов на хроматографической бумаге марки "С".

Зоны элементов обнаруживались с помощью 0,1%-ного водного раствора арсеназо III.

На рис. 1 представлена схематически электрофореграмма урана, тория и редкоземельных элементов образцов уранинита, монацита и ортита.

Преимущества метода электрофореза на бумаге в том, что разделение элементов достигается без предварительного их выделения из раствора, метод не требует больших навесок, длительных и трудоемких операций. Недостатком является необходимость применения дорогостоящего оборудования.

Среди современных методов разделения многокомпонентных смесей неорганических веществ одним из наиболее универсальных методов является метод распределительной хроматографии на бумаге. Ранее нами с помощью радиоактивных изотопов было установлено, что в процессе образования хроматограмм потерь компонентов разделяемой смеси за счет необратимой адсорбции практически не происходит [2]. Разделяемый компонент четко локализуется в одной зоне.

При определении урана и тория методом распределительной хроматографии на бумаге в качестве разделяющей системы использовалась смесь, состоящая из 95,5 мл диоксана, 1 г антипирина, 1 мл концентрированной азотной кислоты и 2,5 мл воды [3]. Растворитель должен быть свежеприготовленным.

Применялась хроматографическая бумага марки "С". Время экспозиции 5-6 часов. Для обнаружения зон на хроматограммах применялся 0,1%-ный раствор арсеназо III.

На рис. 2 изображена схематически полученная нами хроматограмма урана, тория и редкоземельных элементов образцов уранинита, ортита и монацита.

Следует подчеркнуть, что указанный метод отличается малой трудоемкостью, простотой аппаратного оформления и возможностью проведения анализа из микрограммовых количеств анализируемой смеси.

В последнее время для разделения смесей неорганических веществ с успехом применяется новый эффективный микрометод хроматографии в тонком слое сорбента. Используя этот метод, мы проводили отделение урана от тория, редких земель и других катионов на пластинках со слоем силикагель - гипс. Разделяющей системой служила смесь 50 мл свежеперегнанного этилацетата, 50 мл серного эфира, насыщенного водой, и 2 мл три-*n*-бутилфосфата [1,10]. Продолжительность разделения 15 минут. Для обнаружения зон хроматограмму опрыскивали 0,1%-ным водным раствором арсеназо III.

Полученная хроматограмма схематически изображена на рис. 3. Отличительной особенностью тонкослойной хроматографии является большая скорость раз-

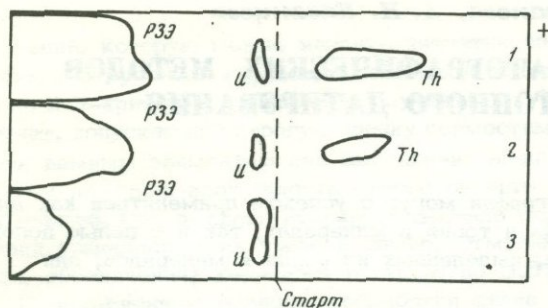


Рис. 1. Электрофореграмма образцов

- 1 - монацит; 2 - ортит;
3 - уранинит

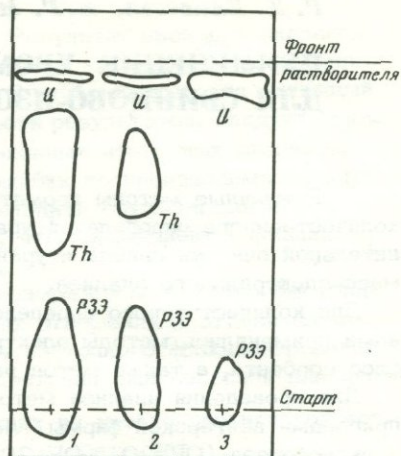


Рис. 2. Распределительная хроматограмма на бумаге образцов

- 1 - монацит; 2 - ортит;
3 - уранинит

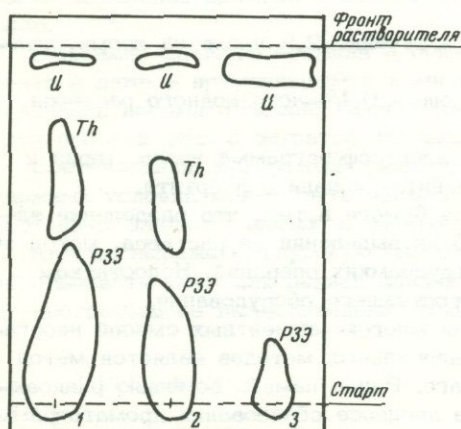


Рис. 3. Хроматограмма на слое силикагель-гипс образцов

- 1 - монацит; 2 - ортит;
3 - уранинит

деления, высокая чувствительность, превышающая чувствительность хроматографии на бумаге в 5-10 раз, и большая разрешающая способность, что позволяет разделять и идентифицировать очень малые количества смесей веществ (10^{-6} - 10^{-7} г).

К недостаткам следует отнести необходимость тщательной стандартизации условий проведения опыта.

Указанные виды хроматографии и электрофорез применялись нами для определения урана в уранините, монаците и ортите, а также для определения тория в монаците и ортите при свинцово-изотопном датировании этих минералов.

Хроматографическому разделению урана, тория и других элементов предшествовало химическое разложение минералов. Навески анализируемого материала: уранинита (0,05-0,1 г), монацита (0,1 г), ортита (0,5 г) обрабатывали смесью плавиковой и азотной кислот. После удаления HF остаток растворяли в 4,7M HNO₃, раствор переносили в мерную колбу емкостью 25 мл и доводили до метки этой же кислотой. Следует отметить, что при наличии мерной посуды меньшего объема, например 5 мл, навеска соответственно уменьшается. Затем на полоску хроматографической бумаги или слой сорбента при помощи микропипетки со специальным микрометрическим винтом наносили 0,01 мл полученного раствора уранинита, по 0,05 мл растворов монацита и ортита. При электрофоретическом разделении на лист бумаги наносили такие же количества исследуемых растворов. Для контроля рядом с пробой наносили стандартные растворы урана и тория (свидетели).

После окончания разделения полученные хроматограммы и электрофореграммы высушивали и проявляли указанным выше раствором арсеназо III.

Зоны, содержащие уран, вырезались (в случае тонкослойной хроматографии — снимались с поверхности пластины скальпелем вместе с сорбентом), помещались в стаканы и кипятились с 5 мл 4М HCl для извлечения урана.

Известно, что реакция арсеназо III с U(IV) более чувствительна, чем с U(VI), поэтому мы восстанавливали U(VI) до U(IV) с помощью металлического цинка в присутствии аскорбиновой кислоты [6, 7]. Фотометрическое определение урана (IV) с арсеназо III выполнялось по методу, описанному В.Ф.Лукияновым и др. [6].

Для количественных определений соединялись зоны нескольких параллельных хроматограмм.

Результаты анализов приведены в табл. 1.

Для определения тория из тех же хроматограмм и электрофореграмм зоны, содержащие последний, вырезали, помещали в стаканы и кипятили с 5 мл HCl (1:1). В полученном растворе определяли содержание тория фотометрически с арсеназо III по методу, предложенному С.Б.Саввиным и В.В.Багреевым [8]. Так же, как и в случае урана, соединяли зоны нескольких хроматограмм.

Результаты определений урана и тория в монаците и ортите приведены в табл. 1 и 2.

Из приведенных в таблицах данных видно, что электрофорез на бумаге, тонкослойная хроматография и распределительная хроматография на бумаге

Таблица 1

Определение урана (в %) в минералах разными методами

Минерал	Электрофорез на бумаге	Распределительная хроматография на бумаге	Тонкослойная хроматография	Радио-химический метод	Весовой метод	Метод точного разбавления
Уранинит 1	43,2	43,7	43,7	43,8	-	-
Уранинит 2	56,0	55,4	55,5	46,5*	55,3	-
Монацит 1	0,166	0,162	0,165	0,160	-	0,168
Монацит 2	0,92	0,90	0,91	0,89	-	-
Ортит	0,179	0,181	0,180	0,177	-	-

*Заниженный результат можно объяснить нарушением радиоактивного равновесия в минерале.

Таблица 2

Определение тория (в %) в минералах разными методами

Минерал	Электрофорез на бумаге	Распределительная хроматография на бумаге	Тонкослойная хроматография	Радио-химический метод	Фотометрический метод	Весовой метод
Монацит 1	4,92	4,92	4,90	4,90	4,90	4,80
Монацит 2	5,10	5,05	5,00	5,00	5,00	5,00
Ортит	1,28	1,26	1,25	1,25	1,27	-

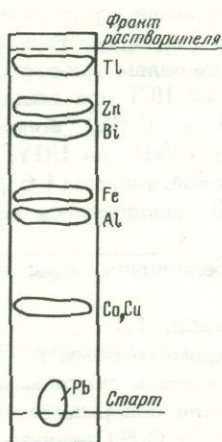


Рис. 4. Хроматограмма свинца и сопутствующих элементов

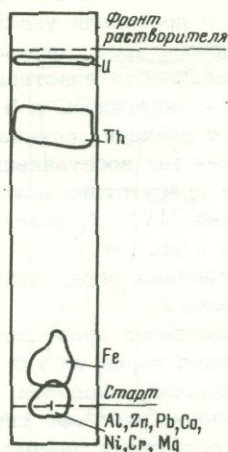


Рис. 5. Хроматограмма урана и сопутствующих элементов

могут быть с успехом применены для количественного определения урана и тория в минералах, причем преимущество указанных методов состоит в том, что для анализа требуется малое количество материала (25–100 мг) и из одной навески определяются уран и торий.

Известно, что при масс-спектрометрических измерениях изотопного состава элементов чистота выделения этих элементов является обязательным требованием. В связи с этим мы применили метод распределительной хроматографии на бумаге для дополнительной очистки свинца и урана от сопутствующих примесей [3]. Указанный метод дает возможность отделить очень малые количества (до 10^{-6} г Pb и U) от микрограммовых или значительно больших количеств примесей. Из анализа результатов хроматографического разделения свинца и урана, выделенных из многочисленных образцов пород и минералов, вытекает, что наличие и содержание примесей в различных образцах варьирует. Однако последовательность расположения зон свинца, урана и примесей на хроматограммах исследованных образцов всегда остается постоянной и строго соответствует последовательности расположения зон в искусственных смесях, хроматограммы которых представлены на рис. 4 и 5.

Хроматографической очистке свинца предшествовало выделение этого элемента из пород и минералов либо при помощи ионообменной колонки, заполненной анионитом ЭДЭ-10п [7], либо экстракцией дитизоном без применения цианистого калия. На рис. 4 схематически изображена хроматограмма свинца и сопутствующих элементов.

В качестве разделяющей системы использовался этанол, содержащий 10% 5М раствора HCl. Зоны свинца и других элементов обнаруживались с помощью 1%-ного раствора родизоната натрия, а также 0,05%-ного раствора дитизона в хлороформе. Применялась хроматографическая бумага Ватман. Можно также пользоваться беззольными фильтрами, однако в этом случае применяется техника круговых хроматограмм [2]. Из представленной хроматограммы на рис. 4 видно, что достигается полное отделение свинца от висмута, цинка, таллия, меди и других сопутствующих элементов.

Локализованный на хроматограмме свинец извлекался HNO_3 (1:100) при нагревании. После удаления кислоты свинец подвергался масс-спектральному анализу.

При определении свинцово-изотопного возраста пород и минералов с микрограммовым содержанием урана наиболее приемлем метод изотопного разбавления для количественного определения этого элемента.

Для масс-спектрометрических измерений уран выделялся из пород и минералов при помощи колонки с анионитом ЭДЭ-10п [7] или экстракцией этилацетатом в присутствии азотнокислого алюминия [8]. Известно, что применение ионообменной смолы не обеспечивает должную чистоту выделенного урана из-за значительной сорбции железа в виде отрицательно заряженных комплексных ионов. Элюат всегда содержит миллиграммовые количества железа. При экстракции этилацетатом одновременно с ураном в органическую фазу могут переходить алюминий, железо, торий, цирконий и другие металлы. В связи с этим метод распределительной хроматографии на бумаге был также применен и для дополнительной очистки выделенного урана. На рис. 5 представлена хроматограмма урана и сопутствующих элементов. Разделяющей системой служила смесь диоксана с антипирином, состав которой приведен выше для определения урана и тория методом распределительной хроматографии на бумаге. Для обнаружения на хроматограмме зоны урана и примесей применялся 5%-ный раствор ферроцианида калия, а также 0,1%-ный раствор арсеназо III. Как видно из рис. 5, уран полностью отделяется от всех примесей (значительных количеств алюминия, железа и других элементов) и концентрируется в верхней части хроматограммы в узкой зоне шириной 1-1,5 мм). Из этой зоны уран извлекался либо по методу озоления, либо кипячением с 0,5M раствором азотной кислоты, а затем измерялся его изотопный состав.

Выводы

Показана возможность применения метода электрофореза на бумаге, хроматографии в тонком слое сорбента, а также хроматографии на бумаге для количественного определения урана и тория в минералах, что расширяет арсенал методов, используемых в свинцово-изотопном датировании.

Преимуществом указанных методов является возможность определения урана и тория из одной навески, причем для анализа требуется малое количество материала (25-100 мг). Метод распределительной хроматографии на бумаге весьма эффективен для дополнительной очистки свинца и урана, выделенных из пород и минералов, от сопутствующих примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. Изд-во "Наука", 1965.
2. Елисеева Г.Д. Труды комиссии по аналитической химии. Изд-во АН СССР, т. VI (IX), 1955.
3. Елисеева Г.Д., Щербак Н.П., Бартницкий Е.Н., Казанцева А.И., Лукашук А.В. Дискордантные значения возраста цирконов Украины. Тезисы докладов XVII сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, Киев, 1971.
4. Корчемная Е.К., Наумова В.И., Ермаков А.Н., Немодрук А.А. - Ж. анал. хим., 1969, 24.
5. Лукьянов В.Ф., Саввин С.Б., Никольская И.В. - Ж. анал. хим., 1960, 15.
6. Саввин С.Б., Багреев В.В. Завод. лабор., 26, 412 (1960).
7. Шестаков Г.И. Бюллетень Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, 1967, вып. 8.
8. Desai S.R. a. Sudhalatha K.K. Analyst, 94, 699 (1969).
9. Onishia H. a. Sekine K., Talanta, 19, (1972).
10. Stahe E. Dünnschicht-Chromatographie, Berlin, 1962.

О КИНЕТИКЕ МИГРАЦИИ РАДИОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ В СТРУКТУРЕ ОРТИТА

Ряд дискордантных возрастных данных, получаемых по изотопным отношениям Pb^{206}/U^{238} , Pb^{207}/U^{235} , Pb^{208}/Th^{232} и Pb^{207}/Pb^{206} , объясняется изменением этих отношений как путем привноса, так и путем потерь материнских, промежуточных и конечных продуктов радиоактивного распада. Потери продуктов распада могут быть эпизодическими, путем длительной объемной диффузии или вследствие более сложных процессов, вызванных химическим воздействием различных активных агентов. Знание миграционных способностей изотопов свинца позволит критически оценить расходящиеся возрастные данные, получаемые по различным изотопным отношениям.

Настоящая работа посвящена разностороннему исследованию миграционных способностей радиогенных продуктов в ортите. В литературе имеются данные по исследованию прочности связи различных изотопов свинца в структуре ортита. В результате экспериментов по дробным выщелачиваниям авторы показали, что различные изотопы свинца ведут себя не одинаково; наблюдали относительно легкость ухода в раствор части обычного свинца из минерала.

Для исследования нами был взят хорошо сохранившийся образец ортита из Северной Карелии. На фракции 0,1–0,2 мм были проведены вакуумные возгоны свинца в кварцевой установке с последующей очисткой свинца от других элементов раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Изотопный анализ свинца проводился на иодиде свинца с использованием печного источника ионов на масс-спектрометре МИ-1305.

Количественные определения свинца проводились методом изотопного разбавления.

Результаты вакуумных возгонов свинца приведены в табл. 1.

Используя данные количественных возгонов изотопов свинца, рассчитывались физико-химические параметры миграции атомов свинца по решетке ортита. Для расчетов брались первые приближения решения диффузионного уравнения Фика для сферического случая в виде:

$$\frac{Q_0 - Q}{Q_0} = 6 \sqrt{\frac{F_0}{\pi}}, \quad (1)$$

где Q_0 и Q — начальное и переменное значения концентрации, $F_0 = \frac{D}{a^2} \cdot t$;

D — коэффициент диффузии,

t — время диффузионного прогрева,

a — радиус частиц.

Формула (1) справедлива для $F_0 \ll 1$, по мере возрастания F_0 расчеты велись по точным таблицам, приведенным в книге А.В. Лыкова.

Зная значения двух изотермических коэффициентов диффузии, можно рассчитать значения энергии активации диффузии по формуле

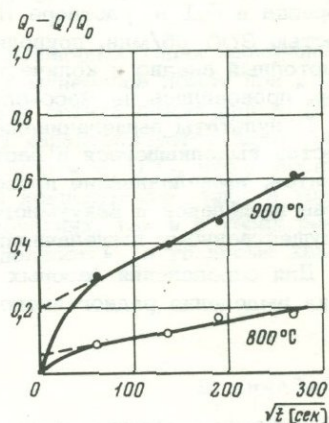
$$E = \frac{R \cdot \ln \frac{D_1}{D_2} \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T}. \quad (2)$$

Таблица 1

Данные по вакуумным возгонам свинца из фракции 0,1-0,2 мм ортита (Северная Карелия)

Т, °С	Время прогрева, час	Колич. выделившегося свинца, мг/г	Изотопный состав свинца, %				$\frac{Q_0 - Q}{Q_0}$	$\frac{C_0 - C}{C_0}$	$\frac{D}{a^2} \cdot 10^8$	$\frac{D}{a^2} \cdot 10^8$ ср.	Е, ккал/моль
			204	206	207	208					
800	1	0,270	0,17	48,25	6,83	44,75	0,085	0,026	1,74	2,22	65
	5	0,356	0,11	47,64	6,52	45,73	0,112	0,055	1,49		
	10	0,531	0,24	43,86	6,10	49,80	0,167	0,114	3,16		
	20	0,618	0,09	42,91	5,98	51,02	0,194	0,143	2,48		
	Q_0	3,177	0,06	34,3	5,24	60,4					
	$Q_{\text{десорбции}}$	0,19									
	C_0	2,987									
900	1	0,939	0,08	37,89	5,82	56,21	0,296	0,107	28,2	29,8	
	5	1,305	0,08	37,31	5,75	56,86	0,41	0,255	31,5		
	10	1,524	0,06	36,90	5,76	57,28	0,48	0,342	28,4		
	20	1,938	0,06	34,96	5,38	59,60	0,61	0,507	31,1		
	Q_0	3,177	0,06	34,3	5,24	60,4					
	$Q_{\text{десорбции}}$	0,666									
	C_0	2,511									

Рис. 1. Кривые изометрических возгонов свинца из фракции 0,1-0,2 мм ортита (Северная Карелия)



Если экспериментальные данные нанести на график в системе координат $\frac{Q_0 - Q}{Q_0}, \sqrt{t}$, то по рис. 1 видно, что диффузионные прямые (пунктир) отсекают на оси ординат участки, соответствующие величинам нестабильных зон свинца при данной температуре.

Величины нестабильных зон при 800 и 900°C составляют соответственно 6 и 18%.

При расчетах коэффициента диффузии для стабильной части свинца из общего количества выделившегося свинца (Q) отнимается нестабильная составляющая при данной температуре ($Q_{\text{десорбции}}$). В табл. 1 данные для стабильной зоны

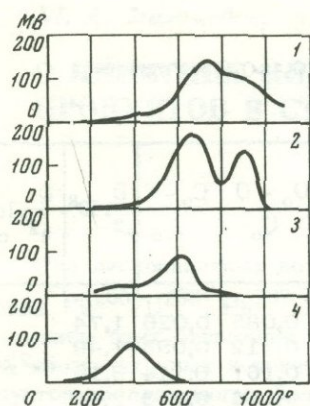


Рис. 2. Кривые гелиограмм, скорость подъема температуры 15 град/мин

1 - монацит; 2 - уранинит;
3 - циркон; 4 - ортит

свинца обозначены через C . Графики, построенные в системе координат $\frac{C_0 - C}{C_0}$, \sqrt{t} , представляют прямые, исходящие из начала координат.

Значения энергии активации для стабильной и нестабильной зон свинца, рассчитанные по уравнению (2), равны соответственно 65 и 21,4 ккал/моль.

Из анализа изотопного состава возогнанных фракций по табл. 1 видно, что преимущественно возгоняются изотопы обыкновенного свинца, о которых можно судить по поведению нерадиогенного изотопа Pb^{204} . С увеличением температуры нагрева образца и при выделении значительных количеств свинца (более 30-40%) изотопный состав его приближается к изотопному составу химического разложения минерала.

Исследовалась кинетика динамического выщелачивания изотопов свинца в азотнокислые растворы при комнатной температуре. Взвешенное количество образца в 0,1 н. растворе HNO_3 перемешивалось кварцевой мешалкой со скоростью 300 об/мин, приводимой во вращение от электромотора с редуктором. Изотопный анализ и количественные определения свинца, перешедшего в раствор, проводились на масс-спектрометре.

Результаты выщелачивания сведены в табл. 2, здесь же дан и изотопный состав выделившегося в раствор свинца. В отличие от диффузионных экспериментов, выщелачивание проводилось на новой навеске. Сравнивая изотопный состав выщелачков и вакуумного испарения, наблюдаем идентичную картину по преимущественному выщелачиванию обычного свинца.

Для определения фазовых состояний радиогенного гелия исследовалась кинетика выделения радиогенного гелия при динамическом отжиге минерала. Схема

Таблица 2

Результаты выделения свинца из фракции 0,1-0,2 мм ортита при динамическом выщелачивании в растворе 0,1 н. HNO_3

Время выщелачивания, час	Количество выделившегося свинца, мг	Изотопный состав выделившегося свинца, %			
		204	206	207	208
1	0,184	0,19	49,61	6,87	43,33
5	0,254	0,16	48,83	6,54	44,47
10	0,380	0,13	46,72	6,14	47,11
Общее содержание	3,177	0,06	34,3	5,24	60,4

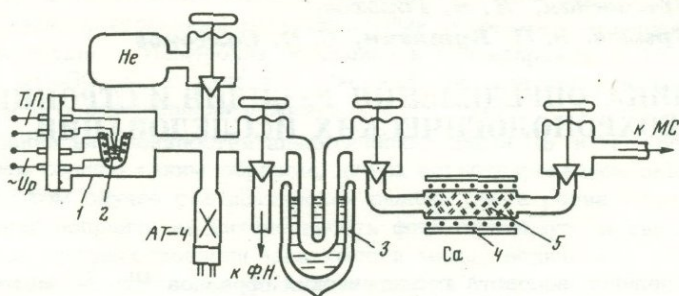


Рис. 3. Схема установки динамического отжига минерала

использованной установки показана на рис. 2. После настройки масс-спектрометра на гелий, при полностью открытом вентиле к масс-спектрометру, начинают прогревать образец (2). Питание на вольфрамовую спираль подается от вариатора, подвижный контакт которого приводится в движение электромотором с редуктором. Неравномерный рост температуры при высоких температурах (начиная с $700-800^{\circ}\text{C}$ скорость поднятия температуры уменьшается) устраняется применением шестерни с эвольвентой. Температура измеряется платиноплатинородиевой термопарой, которая помещается внутри образца. Все активные составляющие, выделяемые из минерала, поглощаются горячим ($700-800^{\circ}\text{C}$) кальцием (5) и частично замораживаются в ловушке жидким азотом (3). Инертные составляющие поступают, по мере выделения из минерала, к масс-спектрометру. Обязательным является, чтобы вентиль был полностью открытым, ибо в системе не должно происходить накопление гелия. Количество выделенного гелия регистрируется на усилителе и параллельно записывается на ЭПП.

На рис. 3 показаны гелиограммы, снятые на различных типах минералов. Максимумы пиков выделения гелия для различных минералов лежат при различных температурах. Максимум пика гелиограммы ортита лежит при 400°C , а монашита — при 730°C . Гелиограмма уранинита характеризуется двумя пиками выделения, максимумы которых лежат при 680 и 910°C , что говорит о двух фазовых состояниях гелия. Ввиду большой концентрации гелия в уранините, атомы гелия могут находиться как в междоузлиях, так и в узлах решетки. При 650°C из ортита гелий выделяется полностью, в то время как в монашите сохраняется до 1100° и более.

*Э. С. Варшавская, И. М. Горохов;
И. Н. Крылов, Э. П. Кутявин, С. П. Сажонов*

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ ДЛЯ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения возраста геологических образцов Rb-Sr методом требуется знать содержание Rb^{87} и Sr^{86} в образце и измерить в нем изотопное отношение Sr^{87}/Sr^{86} . Из-за весьма малых содержаний интересующих нас элементов в геологических материалах необходимо, чтобы применяемые методы определения давали достаточно точные результаты в интервале концентраций порядка $10^{-7} - 10^{-4}$ г/г.

Методика определения этих элементов, применяемая в ИГД АН СССР, включает в себя следующие последовательные операции:

предварительное определение количеств Rb и Sr в исследуемом образце рентгено-спектральным методом;

химическое разложение образца с добавлением стабильных индикаторов и ионообменное выделение Rb и Sr;

масс-спектрометрическое определение изотопного состава Rb и Sr;

нормализация измеренных изотопных отношений Sr, основанная на использовании уравнений метода двойного изотопного разбавления;

расчет содержания Rb и Sr и изотопного отношения Sr^{87}/Sr^{86} .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВ Rb и Sr РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Предварительное определение Rb и Sr в образцах позволяет решить две задачи: а) для изотопного анализа могут быть выбраны образцы с наибольшими вариациями Rb/Sr отношений; б) предварительное значение содержаний Rb и Sr в анализируемых образцах дает возможность получить оптимальные изотопные отношения в смеси образца и индикатора для последующих масс-спектрометрических измерений методом изотопного разбавления.

Применение рентгено-спектрального метода для указанных целей обусловлено рядом причин: удовлетворительной для предварительных определений точностью; высокой производительностью; возможностью использовать проанализированную пробу в дальнейшей работе; чувствительностью, достаточной для анализа большей части пород и минералов, используемых в геохронологии.

Общий ход анализа состоит из следующих операций:

- 1) подготовка проб для анализа;
- 2) определение интенсивностей линий $K_{\alpha 1}$ Rb и Sr анализируемых проб и стандартов;
- 3) определение поправок на интенсивность фона и на вещественный состав проб;
- 4) расчет концентраций Rb и Sr или их отношений.

При подготовке проб для анализа следует иметь в виду, что для порошковых проб крупность зерна существенно влияет на интенсивность флюоресценции. Поэтому размеры зерен анализируемого материала должны быть меньше 200 меш. Как показало сравнение различных методов подготовки проб, наилучшие результаты получаются в случае прессования проб, но этот метод требует значительных затрат времени. Поэтому применялся способ насыпания порошка в кюветы с ручной подпрессовкой и выравниванием поверхности.

При анализе использовался флюоресцентный рентгеновский спектрометр типа ФРС-2, укомплектованный рентгеновскими трубками с молибденовым и вольфрамовым анодами. Измерения проводились при напряжении 45–50 кВ и анодном токе 50–60 мА. В качестве кристалла анализатора применялся кварц. Работа велась в одноканальном режиме.

При измерении интенсивностей аналитических линий Rb и Sr время измерения выбиралось обычно таким образом, чтобы регистрировалось около 10 000 импульсов. В этом случае статистическая ошибка счета равна 1%.

Для введения поправки на интенсивность фона используется два метода. Первый основан на существовании зависимости между величинами некогерентного рассеяния и интенсивности флюоресценции на линиях $K_{\alpha 1}$ Rb и Sr веществ, не содержащих этих элементов (Fe_2O_3 , SiO_2 , H_3BO_3 и др.). Последующее измерение интенсивности некогерентного рассеяния анализируемых проб позволяет определить поправку на фон для каждой из них.

Второй способ определения поправки на фон заключается в непосредственном измерении интенсивности фона по обе стороны от пика измеряемого элемента и усреднении полученных значений.

Учет вещественного состава анализируемых проб необходим в случае количественных определений Rb и Sr. При измерении Rb/Sr отношений введение этой поправки не требуется. Из существующих многочисленных способов учета вещественного состава используются, как правило, два. Первый основан на существовании обратнопропорциональной зависимости между массовым коэффициентом поглощения (μ) и интенсивностью фона [6,7]. Несомненным достоинством этого способа является отсутствие необходимости производить какие-либо дополнительные измерения. Второй способ учета вещественного состава производится по отношению интенсивностей некогерентного рассеяния излучения анализируемой пробы и стандарта. Ограничением этого способа является необходимость использования рентгеновских трубок с молибденовым анодом.

Результаты определения содержаний Rb и Sr в пробах, ранее анализированных методом изотопного разбавления, показывают, что среднее отклонение полученных значений равно 5,5% для обоих элементов. Для Rb/Sr отношений это отклонение равно 4%. Воспроизводимость полученных результатов колеблется от 2 до 7% (коэффициент вариации). С указанной точностью можно анализировать образцы, содержания Rb и Sr в которых $\geq (10-15) \cdot 10^{-6}$ г/г.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Химическая подготовка образцов для изотопного анализа Rb и Sr основана на ионообменном выделении элементов из одной навески геологического материала. Такая методика обладает рядом преимуществ по сравнению с ранее применявшейся [5], где предусматривалось использование отдельных навесок для определения Rb и Sr. Эти преимущества таковы: а) устраняется влияние возможной неоднородности пробы; б) ускоряется весь процесс химической подготовки образца; в) ионообменное выделение позволяет в значительной степени очистить рубидий от калия и других элементов, влияющих на процессы ионообразования в ионном источнике масс-спектрометра.

В ходе подготовки образца к навеске (0,1–0,2 г) добавляются предварительно рассчитанные по результатам рентгено-спектрального анализа количества растворов Rb^{87} и Sr^{84} . Разложение образца с индикаторами производится смесью $HF + H_2SO_4$ (5:1). Раствор выпаривается досуха и к сухому остатку добавляется концентрированная HCl. После повторного выпаривания остаток растворяется в 2 мл 2,5 н. HCl, осадок центрифугируется и отбрасывается, а раствор переносится в ионообменную колонку. В колонках (длина 300 мм, внутренний диаметр 10 мм) используется катионит Dowex-50×8; 200–400 меш.

При элюировании 2,5 н. соляной кислотой фракция Rb выделяется от 90 до 110 мл., а фракция Sr — от 150 до 180 мл. Для масс-спектрометрического анализа применяются сульфат Rb и нитрат (или хлорид) Sr.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ

Измерение изотопного состава Rb и Sr производится однолучевым методом на модернизированном масс-спектрометре МИ-1305. Усовершенствованию подверглись ионные источники [4], система развертки [2] и система регистрации масс-спектрометра [3].

Подготовка источников

Анализ изотопного состава Rb производится на одноленточном ионном источнике с вольфрамовым ионизатором. После смены ленты источник отжигается при температуре около 1300°C в течение одного часа при вакууме порядка 10^{-6} тор и затем кипятится в дистиллированной воде. Такая операция способствует очистке источника от удаленного из ленты при отжиге Rb и предотвращает растекание образца по ленте во время нанесения и в процессе опыта.

Анализ изотопного состава Sr производится на трехленточном ионном источнике с рениевыми лентами. После опыта меняются все три ленты, во избежание эффекта "памяти". Дальнейшая подготовка источника аналогична подготовке источника для анализа рубидия.

Образец, растворенный в одной капле бидистиллированной воды, наносится на ленту ионного источника с помощью полиэтиленового капилляра, причем лента во время нанесения подогревается электрическим током до температуры $80-90^{\circ}\text{C}$. После нанесения образца Sr на ленту, температура ее повышается до 700°C и выдерживается в течение 10-15 секунд до плавления образца.

Методика измерений

Подготовленный и отжигированный по специальной методике ионный источник устанавливается в масс-спектрометр. Через 20-30 мин после смены источника вакуум, измеренный на входах высоковакуумных ловушек, составляет, как правило $(3-4) \cdot 10^{-7}$ тор.

При анализе Rb используется унифицированный режим измерений: ток накала ленты по достижении рабочего вакуума увеличивается от 1,2 а по 0,1 а (10 мин). Рабочая температура ленты составляет $500 \pm 50^{\circ}\text{C}$. Стабильный режим измерения в сочетании с хорошо воспроизводимой геометрией ионного источника существенно уменьшает влияние дискриминационных эффектов.

При анализе Sr требования к режиму эксперимента значительно мягче, поскольку в измеренные изотопные отношения можно ввести поправку путем использования процедуры "нормализации", существенно улучшающей сходимость и воспроизводимость измерений. Однако, и в этом случае предпочтительнее в каждом опыте придерживаться единой процедуры измерений.

По достижении вакуума порядка 10^{-6} тор камера анализатора прогревается при температуре 150°C в течение 1,5 часов. После выключения прогрева на ионизаторе устанавливается температура около 1400°C , а на испарителях около $500-600^{\circ}\text{C}$ и в этом режиме источник обезгаживается в течение одного часа. Устойчивая и интенсивная эмиссия ионов Sr^+ наблюдается при двух температурных режимах испарителей: при температуре $750-900^{\circ}\text{C}$ (первичная эмиссия) и при температуре $1100-1200^{\circ}\text{C}$ (вторичная эмиссия). Для измерений пригодны оба режима, однако, в случае измерения образцов, содер-

жаших остатки Rb, предпочтительнее высокотемпературный режим, так как при этом остаточный Rb полностью выжигается в течение 15–20 минут, в то время как при низкотемпературном режиме этот процесс может затянуться на несколько часов. Поэтому по достижении вакуума $1,5 \cdot 10^{-7}$ тор температура испарителей увеличивается до появления достаточно интенсивной эмиссии ($3 \cdot 10^{-12}$ а Sr⁸⁸) и в этом режиме проверяется наличие пика Rb⁸⁵. При отсутствии Rb⁸⁵ ток эмиссии увеличивается примерно в два раза и измерение изотопного состава производится в низкотемпературном режиме испарителей. При наличии в масс-спектре пика Rb⁸⁵ используется высокотемпературный режим.

В начале и конце опыта масс-спектры Rb и Sr записываются на ленте самопишущего потенциометра КСП-4 с целью учета взаимного наложения соседних пиков. Обычно вклад пика Sr⁸⁸ в пик Sr⁸⁷ не превышает 0,1–0,2% от величины пика Sr⁸⁷.

Собственно процедура измерения изотопного состава Rb состоит из 10 двусторонних разверток и занимает 10 минут, а Sr – из 21 двухсторонней развертки и занимает около одного часа.

Числовой материал объединяется в группы: 2 развертки в группе для Rb и 3 развертки в группе для Sr.

При обработке данных измерения учитывается дрейф нуля электрометрического усилителя и вводится поправка на взаимное наложение соседних линий масс-спектра для каждого изотопного отношения.

Для уменьшения влияния нелинейностей регистрирующей системы интенсивности эмиссии в каждом опыте устанавливаются такими, чтобы измерения проводились на постоянных участках динамического диапазона электрометрического усилителя.

НОРМАЛИЗАЦИЯ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ Sr

Нормализация измеренных изотопных отношений Sr применяется в ИГД АН СССР с 1966 г. Так как Rb имеет только два изотопа, то влияние дискриминации масс на измеренные изотопные отношения Rb⁸⁵/Rb⁸⁷ не может быть скорректировано. В случае же Sr применение метода двойного изотопного разбавления [8] позволяет ввести такую поправку, если измерять в смеси содержание всех четырех изотопов Sr: Sr⁸⁴, Sr⁸⁶, Sr⁸⁷, Sr⁸⁸. Тогда уравнение для вычисления поправочного коэффициента $\left(\frac{88}{84}\alpha\right)$ выглядит следующим образом:

$$\frac{88}{84}\alpha = \frac{{}^{88}_{84}R_o(2C \cdot {}^{88}_{86}R_o - B)}{2A \cdot {}^{88}_{86}R_o + B \cdot {}^{88}_{84}R_o} \quad (1)$$

где ${}^{88}_{86}R_o$ – измеренное отношение Sr⁸⁸/Sr⁸⁶ в смеси индикатора и образца;

${}^{88}_{84}R_o$ – измеренное отношение Sr⁸⁸/Sr⁸⁴ в смеси индикатора и образца;
A, B и C – вычисляются из уравнений:

$$A = {}^{88}F_s \cdot {}^{86}F_N - {}^{84}F_N \cdot {}^{86}F_s \quad (2)$$

$$B = {}^{84}F_s \cdot {}^{88}F_N - {}^{84}F_N \cdot {}^{88}F_s \quad (3)$$

$$C = {}^{84}F_s \cdot {}^{86}F_N - {}^{84}F_N \cdot {}^{86}F_s \quad (4)$$

где $^{84}\text{F}_N$, $^{86}\text{F}_N$, $^{88}\text{F}_N$ — соответствующие распространенности Sr^{84} , Sr^{86} и Sr^{88} в обычном стронции;
 $^{84}\text{F}_S$, $^{86}\text{F}_S$ и $^{88}\text{F}_S$ — соответственно, распространенности Sr^{84} , Sr^{86} и Sr^{88} в индикаторе.

Измеренное изотопное отношение $^{88}\text{R}_O$ в смеси образца и индикатора затем исправляется с помощью уравнения:

$$^{88}\text{R}_O = \frac{^{88}\text{F}_S}{^{84}\text{F}_S} \cdot \frac{^{88}\text{F}_N}{^{84}\text{F}_N} \cdot ^{88}\text{R}_t, \quad (5)$$

где $^{88}\text{R}_t$ — истинное, т.е. исправленное на дискриминацию масс изотопное отношение $\text{Sr}^{88}/\text{Sr}^{84}$ в смеси.

Далее, измеренные изотопные отношения $\text{Sr}^{88}/\text{Sr}^{86}$ и $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ исправляются пропорционально разности масс с помощью уравнений:

$$^{88}\text{R}_O = \frac{1}{2} (\alpha + 1) ^{88}\text{R}_t, \quad (6)$$

$$^{87}\text{R}_O = \frac{1}{4} (\alpha + 3) ^{87}\text{R}_t, \quad (7)$$

где $^{88}\text{R}_t$ и $^{87}\text{R}_t$ — истинные изотопные отношения $\text{Sr}^{88}/\text{Sr}^{86}$ и $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ в смеси.

ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ Rb, Sr И ИЗОТОПНОГО ОТНОШЕНИЯ $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$

Вычисленные изотопные отношения для Rb и нормализованные изотопные отношения Sr подставляются затем в уравнения для расчета количеств Rb и Sr и атомного отношения $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 представлены результаты измерений изотопного состава международного стандарта Массачусетского технологического института (SrCO_3), выполненных в течение 1972 г. Среднее значение изотопного отношения $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ равно $0,7083 \pm 0,0005$ (1σ). Среднегодовая воспроизводимость составляет, таким образом, 0,07% (коэффициент вариации).

В табл. 2 даны результаты параллельных измерений Rb, Sr и атомного отношения $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ в геологических образцах. Из данных этой таблицы видно, что сводный коэффициент вариации атомного отношения $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ составляет 0,09%. Этот коэффициент вариации определяется не только погрешностями масс-спектрометрических измерений, но и погрешностями отбора пробы и химической подготовки образца. Для сравнения укажем, что при использовании прежней методики величина этого коэффициента вариации составляет ~ 1%.

Коэффициент вариации отношения $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ существенно не уменьшился (0,9% по сравнению с 1,7%). Как показал анализ причин, это объясняется, по-види-

Таблица 1

Результаты измерений изотопного состава стронция в международном стандарте МТИ (за 1972 г.)

Дата	Номер опыта	Номер ионного источника	Sr^{87}/Sr^{86} измеренное	Sr^{86}/Sr^{88} измеренное	Sr^{87}/Sr^{86} нормализ. к 0,1194
29.3	1556	084	0,70805	0,11940	0,70805
3.4	1558	84	0,70586	0,12013	0,70802
12.4	1565	Л-077	0,70755	0,11942	0,70761
25.5	1585	Л-077	0,70836	0,11930	0,70806
13.7	1614	084	0,70819	0,11939	0,70816
11.8	1618	Л-077	0,70572	0,12054	0,70909
23.9	1619	Л-077	0,70626	0,12017	0,70854
26.9	1620	Л-077	0,70747	0,11957	0,70797
27.9	1621	084	0,70771	0,11947	0,70791
4.10	1623	84	0,70920	0,11938	0,70912
5.10	1625	84	0,70737	0,11990	0,70886
8.12	1637	Л-077	0,70736	0,11986	0,70871
11.12	1638	84	0,70832	0,11950	0,70862
12.12	1639	84	0,70627	0,11992	0,70782

Таблица 2

Результаты параллельных определений Rb, Sr и Sr^{87}/Sr^{86} в геологических образцах

Образец	Rb^{87} 10^{-6} г/г	Sr^{86} 10^{-6} г/г	Sr^{87}/Sr^{86} атомное отношение	Rb^{87}/Sr^{86}
6-БМ	9,053	61,273	0,7075	-
			0,7089	
			0,7082	
34-БМ	18,398	51,213	0,7161	-
			0,7162	
			0,7149	
33-БМ	5,680	31,374	0,7091	-
			0,7096	
			0,7093	
45-БМ	8,239	38,229	0,7099	-
			0,7098	
			0,7105	
19-БМ	30,575	18,839	0,7665	1,604
	30,928	18,653	0,7668	1,639
53-БМ	25,932	36,796	0,7281	0,6996
	26,300	36,682	0,7267	0,7087
13-БМ	46,488	20,062	0,7820	2,291
	46,826	19,853	0,7822	2,332
12-БМ	41,463	29,975	0,7541	1,367
	41,435	30,096	0,7540	1,361

тому, значительной неоднородностью образцов, для которых выполнялись параллельные определения. Это подтверждается и данными определения содержания Rb^{87} и Sr^{86} , приведенными в табл. 2, из которых видно, что между содержаниями Rb^{87} и Sr^{86} отмечается явная корреляция: больше Rb^{87} — меньше Sr^{86} и наоборот. Такая корреляция вполне согласуется с противоположными тенденциями геохимического поведения Rb и Sr .

ЛИТЕРАТУРА

1. Горохов И.М., Кутявин Э.П. Факторы, влияющие на точность определения рубидия и стронция масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления. — В сб.: Материалы к 3-му семинару по методам определения абсолютного возраста минералов и горных пород. Л., 1967.
2. Самсонов С.П. Дискретная развертка масс-спектра по току электромагнита. ПТЭ, 1972, № 5.
3. Самсонов С.П., Горохов И.М. Система автоматической регистрации данных масс-спектрометрических измерений на перфоленте. ПТЭ, 1971, № 3.
4. Самсонов С.П., Кутявин Э.П. Ионные источники для прецизионного изотопного анализа рубидия и стронция на масс-спектрометре МИ-1305. Тезисы докладов Методического семинара Комиссии по определению абс. возраста. М., 1972, 34.
5. Яшенко М.Л., Горохов И.М., Лобач-Жученко С.Б. $Rb-Sr$ возраст древних пород Южной Карелии. — Геохимия, 1963, № 9.
6. Fairbairn H.W. and Hurley P.M. Evaluation of X-ray fluorescence and mass spectrometric analyses of Rb and Sr in some silicate standards. — Geochim. et. Cosmochim. Acta, 1971, 35, N 2.
7. Krogh T.E. Strontium isotopic variation and whole rock isochron studies in the Grenville Province of Ontario. MIT 12-th Ann. Progr. Rep. for 1964.
8. Long L.E. Isotope dilution analysis of common and radiogenic strontium using Sr^{84} — enriched spike. — Earth Planet. Sci. Letters 1, 1966, N 5.

Ю. В. Гольцман, Э. Д. Ваирова, Л. Л. Шанин,
М. И. Буякяйте

ПРИМЕНЕНИЕ ДВОЙНОГО ТРАСЕРА $Sr^{84}-Sr^{88}$ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

Одно из наиболее серьезных ограничений повышения точности любого масс-спектрометрического изотопного анализа связано с явлением фракционирования изотопов. Самым эффективным способом учета фракционирования изотопов в масс-спектрометре является непосредственное сравнение образца и стандарта в одном и том же опыте при максимально сходных условиях. При анализе веществ в газовой фазе этот способ широко используется и в том или ином виде применяется при изотопных измерениях аргона, кислорода, серы и т.п.

При анализе веществ в твердой фазе осуществить непосредственное сравнение образца и стандарта в одном опыте намного труднее. Обычно в этом случае ограничиваются оценкой средней систематической погрешности, связанной с фракционированием, полученной на основании серии анализов некоторого стандарта. И только в отдельных случаях удалось сконструировать ионные источники, позволяющие производить быструю смену образца и стандарта в одном опыте. С помощью таких источников осуществлен прецизионный изотопный анализ лития [4], калия и рубидия [1] (ленточные источники) и стронция [3] (печной источник).

Особенности геохимии изотопов стронция чрезвычайно благоприятны для задачи его изотопного анализа. В самом деле, чаще всего задачей изотопной геохимии стронция является измерение относительного содержания единственного радиогенного изотопа его — Sr^{87} . Относительное содержание остальных, нерадиогенных изотопов Sr^{84} , Sr^{86} , Sr^{88} , как правило, при современной точности измерений оказывается постоянным в любых природных объектах. Широкое развитие изотопных исследований стронция стало возможным благодаря тому обстоятельству, что при измерении относительного содержания Sr^{87} (выраженного через изотопное отношение Sr^{87}/Sr^{88}) мы всегда имеем возможность одновременно измерить отношение Sr^{86}/Sr^{88} , которое можно считать заранее известным и таким образом исправить первое отношение на масс-дискриминацию. Такое нормирование изотопных отношений позволяет довести точность изотопного анализа стронция (с использованием обычных ионных источников с поверхностной ионизацией) до уровня 0,1% и лучше, что достаточно для геохимических целей.

Как известно, операция нормирования основана на допущении, что степень фракционирования пропорциональна относительной разности масс. Исходя из этого допущения, мы можем выразить "истинные" изотопные отношения стронция, зная измеренные изотопные отношения и коэффициент фракционирования α :

$$R_{88\text{ист}}^{84} = (1 + 2\alpha) R_{88\text{изм}}^{84}, \quad (1)$$

$$R_{88\text{ист}}^{86} = (1 + \alpha) R_{88\text{изм}}^{86}, \quad (2)$$

$$R_{86\text{ист}}^{87} = \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) R_{86\text{изм}}^{87}. \quad (3)$$

Само собой разумеется, что повышение точности измерений изотопного состава стронция, которое может быть достигнуто путем "нормирования", в большой мере определяется точностью оценки коэффициента фракционирования α . При изотопном анализе природного стронция отношение R_{88}^{86} заранее известно ($R_{88\text{ист}}^{86} = 0,1194$), и соотношение (2) может быть прямо использовано для определения величины α . Дело несколько осложняется при масс-спектрометрическом определении стронция методом изотопного разбавления, когда к анализируемой пробе добавляется трасер — стронций, обогащенный, например изотопом Sr^{84} . В этом случае можно определить коэффициент фракционирования α из соотношений (1) и (2), воспользовавшись тем обстоятельством, что отношения R_{88}^{84} и R_{88}^{86} не являются независимыми и связаны между собой соотношением (2):

$$R_{88\text{ист}}^{84} = \frac{(S_{88}^{84} - a_{88}^{84})R_{88\text{ист}}^{86} - a_{88}^{86} S_{88}^{86} (S_{86}^{84} - a_{86}^{84})}{S_{88}^{86} - a_{88}^{86}}, \quad (4)$$

где S_j^i — изотопные отношения трасера,

a_j^i — изотопные отношения обычного стронция,

R_j^i — изотопные отношения смеси обычного стронция с трасером.

Подставляя в (4) значения $R_{88\text{ист}}^{84}$ и $R_{88\text{ист}}^{86}$ из (1) и (2), можем выразить коэффициент фракционирования α через измеренные изотопные отношения.

$$\alpha = \frac{(S_{88}^{84} - a_{88}^{84})R_{88\text{изм}}^{86} - (S_{88}^{86} - a_{88}^{86})R_{88\text{изм}}^{84} - a_{88}^{86} S_{88}^{86} (S_{86}^{84} - a_{86}^{84})}{2(S_{88}^{86} - a_{88}^{86})R_{88\text{изм}}^{84} - (S_{88}^{84} - a_{88}^{84})R_{88\text{изм}}^{86}} \quad (5)$$

Основываясь на соотношении (5), попытаемся решить вопрос об оптимальном изотопном составе трасера с точки зрения точности оценки величины α . Ясно, что изотопное отношение Sr_{88}^{84} во всех случаях выбирается возможно большим, таким образом, речь может идти лишь об отношении Sr_{88}^{86} . Далее, учитывая то обстоятельство, что значения величин S_j^i и a_j^i известны, как правило, с много большей точностью, чем R_j^i , мы можем пренебречь погрешностями $\sigma(s)$ и $\sigma(a)$ по сравнению с $\sigma(R)$ и выражение для среднеквадратичной погрешности $\sigma(\alpha)$ записать в виде:

$$\sigma^2(\alpha) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{88}^{84}} \right)^2 \sigma_{R_{88}^{84}}^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{88}^{86}} \right)^2 \sigma_{R_{88}^{86}}^2$$

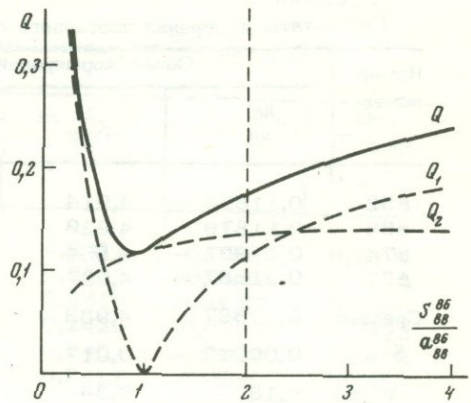
или, допуская что $\sigma(R_{88}^{84}) = \sigma R_{88}^{86} = \sigma(r)$,

Рис. 1. Зависимость коэффициентов Q_1 , Q_2 и Q от изотопного состава трасера

$$\sigma_a = Q\sigma(R) = \sqrt{Q_1^2 \sigma^2 \left(R_{88}^{84} \right) + Q_2^2 \sigma^2 \left(R_{88}^{86} \right)},$$

где $Q_1 = \frac{\partial a}{\partial R_{88}^{84}}$, $Q_2 = \frac{\partial a}{\partial R_{88}^{86}}$,

$$Q = \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2}.$$



На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов Q_1 , Q_2 и Q от отношения S_{88}^{86}/a_{88}^{86} . Кривые построены для оптимальных, с точки зрения изотопного анализа, смесей трасера и обычного стронция, т.е. для $R_{88}^{84} = \sqrt{a_{88}^{84} S_{88}^{84}}$ и для $S_{88}^{84} = 2,0$. Суммарная кривая $Q = f(S_{88}^{86}/a_{88}^{86})$ имеет минимум при $S_{88}^{86} = a_{88}^{86}$. Вертикальной пунктирной линией ограничена область значений S_{88}^{86} справа от которой, т.е. при $S_{88}^{86} > 2a_{88}^{86}$ могут существовать такие соотношения трасера и обычного стронция, при которых погрешность определения a становится бесконечно большой, как было в свое время указано Лонгом [2]. Таким образом, как видно из рис. 1, изотопное отношение S_{88}^{86} в трасере наиболее выгодно иметь равным этому отношению в природном стронции, т.е. 0,1194. В этом случае соотношение (5) принимает наиболее простой вид:

$$a = \frac{a_{88}^{86}}{R_{88}^{86}} - 1. \quad (6)$$

Поскольку обогащение стронция изотопом Sr^{84} приводит одновременно к некоторому обогащению его изотопом Sr^{86} , то изотопное отношение S_{88}^{86} в продажном препарате Sr^{84} , как правило, значительно больше, чем 0,1194. Однако отношение S_{88}^{86} в трасере, обогащенном Sr^{84} , можно легко исправить, добавляя моноизотоп Sr^{88} . Обычный применявшийся нами стронциевый трасер ($Sr^{84} - 56,8\%$, $Sr^{86} - 11,3\%$, $Sr^{87} - 3,8\%$, $Sr^{88} - 28,1\%$, $S_{88}^{86} = 0,4$) был смешан с моноизотопом Sr^{88} ($Sr^{84} - 0$, $Sr^{86} - 0,4\%$, $Sr^{87} - 1,6\%$, $Sr^{88} - 98,0$). Полученный таким образом смешанный $Sr^{84} - Sr^{88}$ трасер характеризуется следующими изотопными отношениями: $S_{86}^{84} = 4,93$; $S_{86}^{87} = 0,379$; $S_{88}^{86} = 0,1189$; $S_{88}^{86}/a_{88}^{86} = 0,996$. Выражение (5) для

Таблица 1
Результаты измерений изотопного состава трасера

Номер опыта	Общее нормирование			Внутреннее нормирование	
	S_{88}^{86}	S_{86}^{84}	S_{86}^{87}	S_{86}^{84}	S_{86}^{87}
852	0,11873	4,914	0,3792	4,920	0,3790
868	0,11879	4,929	0,3792	4,932	0,3791
874	0,11907	4,954	0,3793	4,946	0,3796
877	0,11887	4,937	0,3794	4,937	0,3794
Среднее	0,11887	4,933	0,3793	4,933	0,3793
S	0,00015	0,017	0,0001	0,011	0,00029
$V_{ед} \%$	0,13	0,34	0,026	0,22	0,078

Примечание. Измерения дали очень малые значения $V_{ед}$ для S_{86}^{87} как при общем (0,026%), так и при внутреннем (0,078%) нормировании. Это явно нехарактерно для нашего уровня точности и более объективно в этом отношении сопоставление величин

S_{86}^{84}

коэффициента фракционирования при использовании нового трасера принимает вид:

$$\alpha = \frac{R_{88 \text{ изм}}^{86} + 0,000923 R_{88 \text{ изм}}^{84} - 0,119406}{R_{88 \text{ изм}}^{86} - 0,001846 R_{88 \text{ изм}}^{84}} \quad (7)$$

Следовательно, теперь, погрешности измерения отношений R_{88}^{84} практически не влияет на результаты оценки величины коэффициента фракционирования α .

Покажем теперь, что дает нормирование изотопных отношений при измерениях методом изотопного разбавления с использованием двойного трасера. Мы рассмотрим сначала измерения изотопного состава смесей трасера и опорного раствора, производившихся с целью определения концентрации раствора трасера. В качестве опорного раствора использовался раствор нитрата стронция спектральной чистоты.

В табл. 1 приведены результаты измерений изотопного состава трасера. Общее нормирование ($\alpha = -0,0091$) проведено с использованием среднего значения из 11 параллельных измерений изотопного состава стандарта Eimer and Amend ($a_{88 \text{ изм}}^{86} = 0,12049$; $a_{86 \text{ изм}}^{87} = 0,7046$; $a_{86 \text{ норм}}^{87} = 0,7078$).

Внутреннее нормирование в каждом опыте проведено на основании сравнения $S_{88 \text{ норм}}^{86}$ и $S_{88 \text{ норм}}^{87}$.

Измерения проводились на масс-спектрометре единой серии МИ-1311 с использованием трехлучевого источника ионов. Регистрация ионных токов проводилась однолучевым методом с помощью цифрового вольтметра ЭСПВ-3. Применялась ступенчатая развертка по магнитному полю.

В табл. 2 приведены результаты измерения концентрации трасера, выраженной через концентрацию Sr^{86} в растворе трасера. В таблице приведены отношения навесок опорного раствора и трасера, измеренные изотопные отношения, концентрация трасера β^{86} , вычисленная с использованием общего нормирования, т.е. $\alpha = 0,0091$. Далее приведены значения коэффициента

Таблица 2

Концентрация трасера, выраженная через концентрацию Sr^{86} в растворе

Номер опыта	G_o/G_s	$R_{86изм}^{84}$	$R_{88изм}^{86}$	β^{86} , мкг/г ($a = -0,0091$)	α	$\beta^{86}_{норм}$, мкг/г
878	3,0	0,2508	0,11992	0,2411	-0,0045	0,2424
880	1,1	0,5410	0,12030	0,2412	-0,0080	0,2413
882	1,2	0,5068	0,12015	0,2415	-0,0067	0,2420
884	1,0	0,5775	0,12062	0,2429	-0,0106	0,2423
886	1,2	0,5103	0,11987	0,2407	-0,0044	0,2420
887	1,0	0,5889	0,11993	0,2411	-0,0049	0,2422
Среднее	-	-	-	0,2414	-0,0065	0,2420
S	-	-	-	0,00078	-	0,00038
$V_{ед}\%$	-	-	-	0,32	-	0,16

фракционирования α , вычисленные для каждого опыта по формуле (7) и концентрация трасера $\beta^{86}_{норм}$, вычисленная с использованием изотопного отношения R_{86}^{84} , нормированного в каждом опыте по своему значению α . Сравнивая величины β^{86} и $\beta^{86}_{норм}$ видно, что только за счет использования внутреннего нормирования удастся добиться вдвое лучшей воспроизводимости измерений концентрации трасера.

Изотопные измерения на чистых солях стронция показали эффективность использования двойного трасера $Sr^{84} - Sr^{88}$. Однако наибольший эффект от применения такого трасера следует ожидать при работе с геологическими пробами. Действительно, в этом случае эффекты фракционирования, вызванные непостоянством состава пробы на ленточке масс-спектрометра, могут быть много больше полученных на чистых солях, поэтому здесь возможность внутреннего нормирования особенно полезна. Практика применения двойного трасера при анализе геологических проб в лаборатории абсолютного возраста ИГЕМ АН СССР подтверждает его эффективность.

Таблица 3

Содержание и изотопный состав стронция в образце К-23

Номер опыта	Rb^{87} , мкг/г	Общее нормирование		Внутреннее нормирование	
		Sr^{86} , мкг/г	Sr^{87}/Sr^{86}	Sr^{86} , мкг/г	Sr^{87}/Sr^{86}
635	57,2	7,83	0,7497	7,82	0,7499
639	58,0	7,82	0,7507	7,83	0,7501
640	58,3	7,80	0,7493	7,81	0,7496
645	57,0	7,86	0,7509	7,85	0,7504
647	57,6	7,84	0,7492	7,84	0,7495
Среднее	57,6	7,83	0,7500	7,83	0,7499
S	0,49	0,022	0,00070	0,016	0,00036
$V_{ед}\%$	0,85	0,29	0,093	0,20	0,048

В табл. 3 приведены результаты нескольких параллельных определений содержания стронция в образце К-23 (валовая проба гранита). Определение Rb и Sr проводилось из одной навески $\sim 0,3$ г. Навеска разлагалась смесью HF + H₂SO₄ с одновременной добавкой трасеров Rb⁸⁷ и Sr⁸⁴-Sr⁸⁸. Выделение фракций Rb и Sr проводилось на ионообменной колонке со смолой Dowex. Масс-спектрометрические измерения аналогичны описанным выше для чистых солей. Из таблицы видно, что и в этом случае применение внутреннего нормирования повышает воспроизводимость определения содержания стронция в геологических пробах в 1,5 - 2 раза.

Таким образом, можно сказать, что наряду с методами увеличения точности измерений, связанными с совершенствованием аппаратуры, в частности ионных источников, можно рекомендовать применение двойного трасера Sr⁸⁴-Sr⁸⁸, как наиболее простого и в тоже время весьма эффективного приема, позволяющего повысить точность изотопных измерений стронция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кавиладзе М.Ш. К вопросу повышения точности измерения изотопных отношений в образцах твердой фазы (на примере K³⁹/K⁴¹ и Rb⁸⁵/Rb⁸⁷). Автореф. канд. дисс. Тбилиси, 1964.
2. Long L.E. Isotope dilution analysis of common and radiogenic Sr using Sr⁸⁴ - enriched spike. Earth and planetary sci. 1966, letters, 1, 5.
3. Seibt W., Ludwig R., Ewald H. Genaue relativmessungen des Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ Isotopen-Verhältnisses mit Hilfe eines Doppel-Multiplier-Systemes. - Z. Naturforsch., 1963, 18a, 12.
4. Svec H.J., Anderson A.R. A mass spectrometer for the precise assay of the lithium isotopes. - J. Sci. Instr., 1966, 43, 3.

ПИРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СВИНЦА ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Изотопный состав примесного свинца горных пород и минералов является важным геохимическим признаком, позволяющим в ряде случаев решать сложные генетические вопросы. Примесный свинец для изотопного анализа из этих образований должен быть выделен в достаточном количестве и чистом виде. Содержание свинца в нерадиоактивных минералах обычно колеблется от 0,001 до 0,01%. Для выделения таких малых количеств свинца И.В.Стариком и Э.В.Соботовичем был предложен пирохимический метод, который заключается в возгонке свинца и других летучих компонентов из расплава горной породы или минерала, химической очистке его от сопутствующих элементов и подготовке для изотопного анализа [2,4]. Этот метод имеет ряд преимуществ перед химическими методами. Поэтому нами была предпринята попытка усовершенствовать технику пирохимического выделения свинца и других летучих компонентов в вакууме или газовых средах. В результате было разработано и испытано специальное устройство реакционной части, сконструирована и изготовлена однофазная камерная печь сопротивления, позволяющая одновременно нагревать четыре реактора. Эти устройства могут заинтересовать многих геологов и геохимиков.

В конструкции устройства для возгонки свинца, предложенной И.В.Стариком и Э.В.Соботовичем, для соединения холодильника с наружным стаканом использовался конический шлиф. А так как наружный стакан после нескольких опытов (при работе с вакуумом после первого) выходил из строя и нуждался в замене, восстановление реактора требовало повторного создания шлифа или применения сварки для присоединения старого шлифа к новому стакану. Чтобы избежать этих операций при восстановлении устройства была сконструирована специальная головка, к которой посредством вакуумных уплотнений крепились наружный стакан и холодильник. Последнему также была придана форма стакана или пробирки.

На рис. 1 изображено в собранном виде устройство для возгонки свинца и других летучих компонентов в вакууме или газовых средах. Реактор (1) и холодильник (2) крепятся в специальных кольцевых пазах в корпусе (4) и съемной части (10) головки. Уплотнение осуществляется с помощью прокладок (8), шайб (7) и нажимных гаек (6), помещаемых в указанные выше кольцевые пазы. Нажимные гайки имеют отверстия для специального накидного ключа. Съемная часть с холодильником соединяется с корпусом, несущим стакан реактора, через уплотнительное кольцо (5) винтами. В съемной части с помощью сальника (11, 12, 14) устанавливается проводник охлаждающей жидкости или газа (13). Через штуцер (15) осуществляется вывод охлаждающей среды из объема холодильника. В корпусе головки имеется штуцер (17) для откачки и напуска рабочего газа. В тело корпуса уложен канал для движения охлаждающей жидкости (3). Поверхности касания кварцевых стаканов и тела головки или съемной части защищаются втулками (9). В рабочем состоянии холодильник и корпус головки охлаждаются.

Для смены пришедших в негодность стаканов реактора и холодильника нужно вывернуть гайку, снять шайбу и уплотнительную прокладку, установить другой стакан, прокладку, шайбу и завернуть гайку.

Поверхности соединения кварцевых стаканов реактора и холодильника не нуждаются в дополнительной обработке, так как кольцевые пазы сделаны с

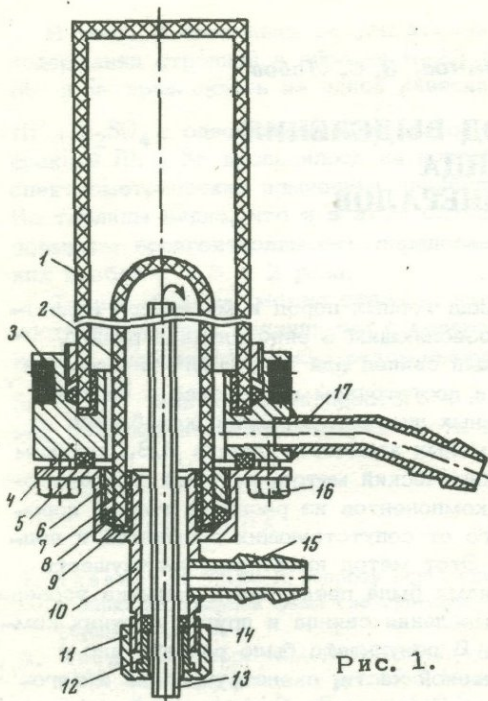


Рис. 1.

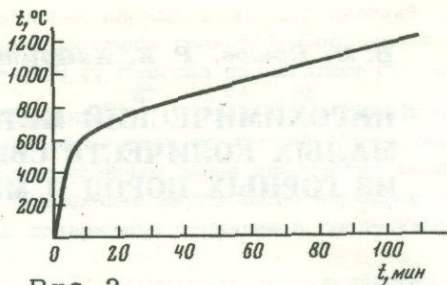


Рис. 2.

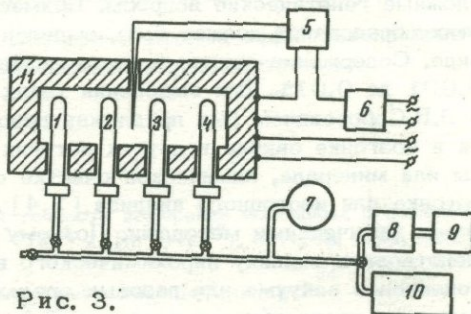


Рис. 3.

Рис. 1. Схематическое изображение устройства для выделения свинца в собранном виде в разрезе

Рис. 2. График разогрева печи

Рис. 3. Блок-схема установки для пирохимического выделения малых количеств свинца из горных пород и минералов

учетом допусков на отклонения по форме и размерам, предусмотренным ГОСТом (ГОСТ 8680-58; СТУ 30-6109-62).

Повышение производительности труда и более экономическое использование электроэнергии могут быть достигнуты благодаря одновременной работе нескольких устройств для выделения свинца в одной нагревательной печи. Поэтому была сконструирована и изготовлена специальная камерная электрическая печь сопротивления.

Технические данные печи следующие:

потребляемая мощность	11-12 кВт
максимальная рабочая температура	1200°C
время разогрева до максимальной температуры	2 часа
размер рабочего пространства	235 × 425 × 295 см
вес печи	180 кг

Футеровка огнеупорной части — шамотный кирпич класса А, теплоизоляционной — шамотный кирпич (ультралегковес) и листовой асбест. Потери тепла через стенки печи рассчитаны по уравнению из работы [1]:

$$Q = \lambda F \frac{t_2 - t_1}{\delta} = \frac{t_2 - t_1}{R}, \quad (1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности,
 F — площадь поверхности стенок,
 t_1 и t_2 — температуры поверхностей стенок,
 δ — толщина стенки,
 $R = \frac{\delta}{\lambda F}$ — тепловое сопротивление.

Для трехслойной стенки

$$R = \frac{\delta_1}{\lambda_1 F_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2 F_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3 F_3} \quad (2)$$

Потери тепла, вычисленные по (1) составляют 2400 ккал в час.

В качестве нагревательных элементов используются 8 силовых стержней $14 \times 300 \times 150$ см. Одна группа из четырех стержней работает при постоянном напряжении 220 в, другая — через трансформатор от 0 до 300 в. Общее количество тепла, выделяемого нагревательными элементами, равно 22000 ккал в час. Расчетные тепловые потери при температуре 1200°C составляют около 20%. Режим разогрева печи показан на рис. 2.

На рис. 3 изображена блок-схема всей установки, в которой работают четыре устройства для выделения свинца. В качестве восстановителя в реакционном объеме использовалась окись углерода, находящаяся при атмосферном давлении в статическом режиме. Из работы [3] известно, что кинетика выделения свинца из орто- и метасиликатов позволяет в течение 30 минут при температуре 1200°C достичь выхода 0,56–0,83.

Описанная выше установка используется уже в течение ряда лет, надежна в работе и проста в эксплуатации.

Рабочие чертежи могут быть высланы интересующимся Конструкторским отделом Уральского научного центра АН СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кацевич Л.С. Расчет и конструирование электрических печей. Госэнергоиздат, М.-Л., 1959.
2. Соболев Э.В. Аппаратура для пирохимического анализа свинца. Изд. АН СССР, 1959.
3. Соловьев В.Д., Польшанский И.В. К вопросу кинетики восстановления окислов металлов. — Изв. АН КазССР, серия мет., обогаш. и огнеупоров, 1958, вып. 2.
4. Старик И.Е. Ядерная геохронология. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1961.

О КРИТЕРИЯХ ПРИГОДНОСТИ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ КАЛИЙ-АРГОНОВОГО ДАТИРОВАНИЯ

Радиологическое датирование пород и минералов призвано решать геологические задачи, поэтому к вопросу о пригодности минералов для этой цели нужно подходить, в первую очередь, с геологических позиций [2, 5, 15]. Прежде всего в каждом конкретном случае необходима четкая постановка задачи: какое геологическое событие или процесс датируется и какова требуемая точность. Одинаково недопустимы как примитивное прямолинейное толкование радиологических данных, когда любое полученное значение принимается за возраст породы или даже геоструктуры, так и нигилистический подход, когда либо отрицается всякая возможность датирования геологических объектов или процессов, либо тот или иной набор возрастных значений априорно объявляется омоложенным, не соответствующим геологическим данным и т.п. [20, 31].

Результаты экспериментальных исследований по миграции аргона в различных минералах не исчерпывают проблемы пригодности этих минералов для калий-аргонового датирования. Ряд "аргоновой" устойчивости минералов, составленный по опытным данным, может иметь лишь качественное ориентировочное значение. Потери аргона минералами, как и другие процессы миграции элементов, зависит не только от диффузии, но в большей степени — от структурных и минералогических изменений пород, происходящих под воздействием термических, механических и химических факторов. Влияние нагрева не сводится лишь к ускорению диффузии, а проявляется в процессах преобразования или новообразования минералов и пород, результаты которых могут документироваться петрографически.

Случай, когда радиологическое омоложение связано с воздействием нескольких последовательных интрузивных процессов, был изучен на примере комплекса мезозойских батолитов Калифорнии и Невады [36]. В этом комплексе представлены гранитоиды пяти интрузивных эпох, датированных (по Rb-Sr методу) в 206, 180, 126, 110 и 90 млн. лет. Калий-аргоновые возрасты по биотитам и полевым шпатам показывают ступенчатое омоложение гранитоидов каждой эпохи до возраста ближайшей следующей. Радиологическое омоложение сопровождалось отчетливо наблюдаемыми изменениями калийсодержащих минералов.

В кристаллическом фундаменте Русской платформы, стабилизация которого завершилась до рубежа 1600 млн. лет, воздействие механических и термических факторов, проявившихся в поздне-протерозойское время, привело в отдельных участках к значительному понижению возраста, что сопровождалось вторичными изменениями соответствующих пород (катаклаз, приконтактовая перекристаллизация и т.п.). Выявлено три этапа этих преобразований с возрастными около 1600, 1350 и 1000-110 млн. лет, близкими к рубежам отделов рифея [8, 10, 11, 12, 13].

Одним из главных параметров, определяющих различную сохранность аргона в калиевых минералах, является степень их устойчивости по отношению к окислению и гидратации. Наиболее устойчивы мусковит и амфиболы, за ними следуют биотит, флогопит и полевые шпаты [6]. Этот ряд устойчивости в общем близок к ряду диффузии, что довольно естественно, так как скорость диффузии кислорода и воды является одним из факторов, определяющих интенсивность изменения минералов. Связанные с окислением и гидратацией изменения не являются скрытыми, невидимыми, криптометаморфическими, а могут документироваться методами петрографии и минералогий [3, 33].

Рассмотрим некоторые особенности наиболее широко используемых для К/Аг датирования минералов и слагаемых ими пород.

Оливин и пироксены (минералы ультрабазитов) характеризуются ничтожным содержанием калия и соответственно малым количеством радиогенного аргона даже при древнем возрасте. По этой причине и незначительная примесь чужеродного аргона — 40 сильно удревняет возрастные значения, тем более, что названные минералы обладают способностью прочно удерживать содержащийся в них аргон, как радиогенный, так и избыточный. Для альпийно-типных гипербазитов дунит-гарцбургитовой формации, внедрившихся в виде протрузий без расплавления, вероятность сохранения реликтового аргона в микровключениях, пузырьках и трещинах особенно велика. Именно для таких пород характерны нереально высокие значения возраста [17, 25]. Локализация избыточного аргона в микровключениях доказывается его выделением при умеренном нагреве и даже при дроблении породы на мелкие фракции [4, 12, 13, 18].

Амфиболы и мусковит обладают высокой термической и диффузионной устойчивостью и значительным содержанием калия [6], но дающих, за редкими исключениями, датировки, отвечающие различным этапам преобразования пород, поскольку эти минералы в большинстве случаев являются постериорными. Поэтому, при датировании по амфиболам и мусковиту необходимо тщательное выявление их взаимоотношений с другими минералами и определение этапа, к которому приурочено выделение этих минералов.

Биотит характеризуется противоречивым поведением — при достаточно высокой устойчивости по отношению к диффузии аргона по экспериментальным данным, в природных условиях биотит теряет аргон и омолаживается чаще, чем другие породообразующие силикаты [7, 15, 35]. Омоложение биотит-содержащих пород практически всегда сочетается с развитием за счет биотита вторичных минералов. Интенсивность метаморфических изменений, проявляющихся в нарушении аргон-калиевого отношения, обычно значительно меньшая, чем отмечаемые петрографами признаки измененности пород. Например, Эвернден и Кистлер [36] указывают, что даже при тщательном ручном отборе неизменного биотита с содержанием калия более 7%, если на чешуйках биотита встречались хотя бы небольшие пятна хлорита, биотит давал омолаженные возрастные значения. Вместе с тем известны случаи сохранения радиоактивного равновесия даже при вермикулизации биотита [24].

Наилучшими объектами для датирования по биотиту являются интрузивы среднего и кислого состава, а также плагиоклаз — биотитовые гнейсы. Из минеральных разновидностей предпочтительнее высокожелезистые и титанистые биотиты с малым содержанием закисного железа.

Полевые шпаты являются весьма разнообразной по составу, структуре и генезису группой минералов. Спектр энергий активации диффузии аргона для различных типов их включает значения от 15 до 200 ккал/моль. Часто наблюдаемое занижение радиологического возраста полевых шпатов связывается обычно с потерей фракции аргона, обладающей малой энергией активации [16].

Однако имеются данные, позволяющие связать понижение возраста этих минералов, в первую очередь, с легкой их изменяемостью при наложенных химических воздействиях (пелитизация, серицитизация, сосюритизация, мirmekитизация). Так, для гранитов Сиерры-Невады [36], где практически все омолаженные полевые шпаты изменены, после обработки ультразвуком и травления плавиковой кислотой полевые шпаты, очищенные от продуктов преобразования, показали тот же возраст, что и биотиты. Ранее [1] аналогичная реставрация первоначального возраста полевых шпатов была достигнута при обработке их раствором хлористого таллия. Эти факты ставят под серьезное сомнение диффузионную теорию потерь аргона полевыми шпатами.

При датировании пород по полевым шпатам следует иметь в виду возможность наличия нескольких их генераций в одной и той же породе. Для порфиоро-

бластического микроклина, в частности, более позднее выделение можно считать правилом. Его возраст чаще всего характеризует время метасоматической микроклинизации. Например, в микроклинизированных роговообманковых плагиогранитах Каиндинского массива (Южный Урал) амфиболовая фракция ($K = 1,48\%$) показала возраст 342 млн. лет, а обогащенная микроклином полевошпатовая фракция ($K = 3,38\%$) — 285 млн. лет. В среднем по гранитоидным массивам Южного Урала возраст по темнокветным минералам варьирует от 300 до 330 млн. лет, а порфировидные вкрапленники микроклина дают устойчивые возрастные значения в пределах 270–250 млн. лет при среднем значении по 22 пробам в 258 млн. лет.

В Бердяушском массиве гранитов–рапакиви, время внедрения которого датируется по железистому биотиту в 1390 ± 20 млн. лет [8, 13], микроклин, образующий поздние выделения (овоиды) и сильно затронутый процессами пелитизации, дает возраст около 1150 млн. лет.

Серицит обладает достаточно высокой термической устойчивостью в отношении диффузии аргона. По своим геохронологическим качествам серицит приближается к мусковиту. Случаи "дискриминации" серицита как объекта K/Ar датирования связаны, по нашему мнению, с особенностями исследованных генезиса, в первую очередь, с различием их генезиса.

Регионально метаморфический серицит довольно однороден и близок по составу к мусковиту. По нему хорошо датируются процессы метаморфизма зеленосланцевой ступени. Серицит гидротермального генезиса весьма разнообразен по химизму и часто образует дисперсные агрегаты с другими слюдястыми и глинистыми минералами, что наблюдается, например, в околорудных ореолах из колчеданных месторождений Урала [30]. Серицит и другие тонкочешуйчатые слюдястые минералы довольно легко гидратируются и перекристаллизуются, что накладывает особенно высокие требования к минералого–петрографическому и физико–химическому контролю при геохронологическом их изучении.

Сохранность первичных текстурных и микроструктурных особенностей агрегатов серицита, чистота проб от примесей, и в первую очередь, отсутствие в них тонкодисперсных слюд других генераций и следов гидратации, перекристаллизации, выветривания или других наложенных процессов обычно достаточно надежно гарантирует получение по серициту достоверных радиологических данных. Для датирования гидротермально–метасоматических рудообразующих процессов необходим подбор специальных систематических коллекций, характеризующихся как дорудные и синрудные, так и позднерудные образования.

Глауконит, широко применяемый для определения возраста осадочных пород, изучался многими исследователями [9, 27, 37]. Главными причинами наблюдаемых в ряде случаев отклонений радиологического возраста глауконита от геологического возраста являются вторичные его изменения (окисление закисного железа, вынос калия, частичное замещение зерен другими минералами), ведущие к омоложению, или переотложение зерен глауконита из более древних осадков, ведущее к удревнению. При оценке пригодности глауконита для датирования крайне важен микропетрографический контроль, позволяющий устанавливать даже начальные стадии изменений (появление железистых каемок и пятен, изменение цвета, исчезновение коллоидных структур и внутрислоидной зернистости и т.п.) и на основе этого разбраковывать имеющийся материал еще до анализа.

Опыты использования в геохронологических целях мономинеральных гидрослюдястых глин и аргиллитов показали, что средние возрастные значения, полученные по совокупности проб, близки к истинным в тех случаях, когда порода сложена аутигенными минералами и сохраняет первичную структуру. Так, для девонских аргиллитов, сохранивших первичные ленточные и оолитовые текстуры и структуры, получено среднее значение 385 ± 25 млн. лет [29]. Для кембрийских синих глин района Ленинграда в среднем получено 610 млн. лет [32]. Однако имеются примеры значительных отклонений от реального воз-

раста, связанных с содержанием в породе глинистых минералов различных генераций [34, 38].

Остановимся более подробно на датировании по валовым пробам (порода в целом). Нельзя считать обоснованным огульное отрицание пригодности валовых проб. Если порода сложена минералами, пригодными для датирования по отдельности, то и их агрегат будет пригоден тоже. Недостатком валовых проб, как материала для датирования, является их неоднородность [28], что повышает расхождение результатов определений между различными пробами. Во избежание последнего, необходимо уделять особое внимание тщательному усреднению проб, отбираемых на анализы, и их представительности по минеральному составу и величине зерен. Отмечаемые по лабораторным данным признаки понижения устойчивости аргона в породах по сравнению с чистыми минералами [19], связаны с проявлением побочных лабораторных эффектов (эвтектическое плавление, декрепитация и др.), не имеющих отношения к сохранности аргона в природных условиях.

Непригодны для определения времени образования пород валовые пробы, содержащие минералы, резко различные по своей устойчивости по отношению к физическим и химическим воздействиям, тем более если среди них присутствуют измененные минералы. В первую очередь это относится к претерпевшим послемагматические изменения гранитоидам. Тем более непригодны для этой цели метасоматические или другие измененные породы, сложенные гетерохронными минералами (мигматиты, гранито-гнейсы, рапакиви и т.п.).

Интрузивные магматические породы основного состава (габбро-нориты, габбро, долериты и др.), как отмечалось выше, вполне удовлетворительно датируются по валовым пробам, поскольку они состоят из минералов, примерно равноценных по способности к удерживанию аргона, и обладают достаточной гомогенностью. Так, трапшвые габбро-диабазы Волго-Уральской области, прорывающие фундамент, нижний и средний рифей, дают устойчивые возрасты, близкие к рубежам 1600, 1350 и 1100 млн. лет [11], причем по валовым пробам и по фракциям, обогащенным микропегматитом, получены совпадающие значения.

Для основных пород характерна высокая устойчивость также и по отношению к метаморфизму, поэтому они менее подвержены омоложению. Так, в рифейских толщах Тимана интрузивные габбро-диабазы сохранили свой первоначальный возраст — 1200 млн. лет, а вмещающие их осадочные породы, метаморфизованные при вендско-кембрийском тектогенезе, показывают время завершения метаморфизма — 550 млн. лет [22, 23].

Эффузивные породы, как известно, сильнее подвержены наложенным изменениям, чем комагматичные им интрузивные, поэтому палеотипные эффузивы, в особенности в геосинклинальных областях, обычно не дают стратиграфически значимых датировок. Пригодными для датирования являются кайнотипные эффузивы, в частности, в платформенных областях.

Общую проверку пригодности пород и минералов, применяемых для датирования калий-аргоновым методом, дают, с одной стороны, сходимость и статистическая представительность множественных определений, выполненных для того или иного геологического тела (внутренний контроль), и с другой — сравнение полученных данных с датировками по рубидий-стронциевому и урано-свинцовому методам (внешний контроль).

Геолого-геохронологическое изучение сложных природных объектов должно основываться на совокупности множественных данных по всем сосуществующим минералам и породам, с использованием целенаправленно подобранных коллекций и с обработкой полученных результатов по правилам математической статистики [5, 26].

Недопустимо обоснование геологических выводов единичными данными — ни случайными, ни тем более отсортированными по какому-либо признаку, не связанному с геолого-петрографической характеристикой исследуемого объекта.

Так, выбор максимальных возрастных значений из какой-либо совокупности и принятие их за наиболее представительные и достоверные под именем "реликтовых" [31] приводит, без фактических доказательств "реликтовости", к необоснованным заключениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. К определению абсолютного возраста калиевых полевых шпатов аргоновым методом. - Труды VII сессии Комиссии по опр. абс. возраста. Изд-во АН СССР, 1960.
2. Афанасьев Г.Д., Борисевич И.В., Шанин Л.Л. О геологической интерпретации радиологических данных по определению абсолютного возраста горных пород. Изд-во АН СССР, серия геол., 1962, № 1.
3. Афанасьев Г.Д., Борисевич И.В., Шанин Л.Л., Шеина И.П. Случаи неравновесных соотношений Ar и K в биотитах в связи с созданием геохронологической шкалы в абсолютном летоисчислении. - Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 1.
4. Афанасьев Г.Д., Борисевич И.В. Протерозойские ультрабазитовые интрузии и сложность интерпретации данных по их абсолютному датированию. Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 3.
5. Афанасьев Г.Д., Брандт С.Б., Гаррис М.А. Состояние и перспективы радиологических исследований. - Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 4.
6. Брандт С.Б., Смирнов В.Н., Лапидев И.Л., Волкова Н.В., Коваленко В.И. Радиогенный аргон как геохимический индикатор некоторых минералов. - Геохимия, 1967, № 8.
7. Бурксер Е.С., Котловская Ф.И. К вопросу исследования механизма потери аргона роговой обманкой и биотитом при нагревании. - В кн. "Методические вопросы изотопной геологии". "Наука", 1965.
8. Гаррис М.А. Геохронологическая шкала Урала и основные этапы его развития в докембрии и палеозое (по данным калий-аргонового метода). МГК, XXII сессия, доклады сов. геол., проблема 3. "Наука", 1964.
9. Гаррис М.А., Казаков Г.А., Келлер Б.М., Полевая Н.И., Семихатов М.А. Геохронологическая шкала верхнего протерозоя (рифей и венд). - В кн.: "Абсолютный возраст геологических формаций". МГК, XXII сессия, доклады сов. геол. "Наука", 1964.
10. Гаррис М.А., Лапинская Т.А., Ситдииков Б.С., Соловьева Н.Н. Основные этапы магматизма и метаморфизма в докембрии на территории Восточной части Русской платформы. - Труды XIII сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. "Наука", 1966.
11. Гаррис М.А., Постников Д.В., Попов Ю.Н., Васильев В.Л., Меньшикова Р.Т., Денисенко Е.А. О возрасте габброидов Волго-Уральской области. - В сб.: "Вопросы датировки древнейших геологических образований и основных пород". - Труды XIV сессии Комиссии по опр. абс. возраста "Наука", 1967.
12. Гаррис М.А., Постников Д.В. Некоторые итоги геохронологического изучения кристаллического фундамента Русской платформы. - Труды XV сессии Комиссии по опр. абсол. возр. "Наука", 1970.
13. Гаррис М.А., Постников Д.В. Геохронология докембрия востока Русской платформы и миогеосинклинальной области Урала. - В сб.: "Геохронология докембрия". "Наука", 1970.
14. Герлинг Э.К., Морозова И.М. Изучение кинетики выделения аргона из микроклин-пертита. - Геохимия, 1958, № 7.
15. Герлинг Э.К. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. - Изд-во АН СССР, Л., 1961.
16. Герлинг Э.К., Морозова И.М. Определение спектра значений энергии активации выделения аргона и гелия из минералов. - Геохимия, 1962, № 12.
17. Герлинг Э.К., Масленников В.А., Морозова И.М. Абсолютный возраст и геологическое положение древнейших горных пород Кольского полуострова. - Труды XIV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геологических формаций. "Наука", 1967.
18. Герлинг Э.К., Толстихин И.М., Прасолов Э.М., Яковлева С.С., Шарнов Е.Н. Изотопы гелия и аргона в породах горы Сопча (Мончегундра). - Тезисы докл. IV Всес. симпозиума по геохимии стабильных изотопов, "Наука", 1972.

19. Денисенко Е.А. К вопросу К-Аг датирования по валовым пробам. - Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 5.
20. Дзевановский Ю.К. Замечания по поводу статей А.И.Тугаринова и др. - Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 11.
21. Лозовая Л.С., Попов Ю.Н. Геохронология гранитоидов и постмагматических метасоматитов восточного склона Южного Урала. - Труды XIII сессии Комиссии по опр. абсолютного возраста геологических формаций. "Наука", 1966.
22. Мальков Б.А. О возрасте диабазов в быструхинской свите рифея Среднего Тимана. - Докл. АН СССР, 1964, 189, № 4.
23. Мальков Б.А., Силин Ю.И., Повбун Я.М. К вопросу о возрасте диабазов в составе метаморфических толщ Тимана. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 7.
24. Овчинников Л.Н., Гаррис М.А. Абсолютный возраст геологических образований Урала и Приуралья. МГК, XXI сессия, доклады сов. геол. Изд-во АН СССР, 1960.
25. Овчинников Л.Н., Дунаев В.А. О древнейшей глубинной породе Урала. - В кн.: "Глубинное строение Урала". "Наука", 1968.
26. Овчинников Л.Н., Коган Р.И. О применении методов математической статистики в абсолютной геохронологии. - В кн.: "Статистические методы геологических исследований", 1971, вып. 2.
27. Полевая Н.И., Казаков Г.А., Мурина Г.А. Глауконит как индикатор геологического времени. - Геохимия, 1960, № 1.
28. Полевая Н.И. О геологической интерпретации данных радиологических методов. - Материалы к III семинару по методам опр. абс. возр. минералов и горных пород". Л., 1967.
29. Постников Д.В. О возможности датирования глинистых и вулканогенных пород. - Тезисы докл. XVI сессии Комиссии по опр. абс. возр. М., 1969.
30. Пшеничный Г.Н. О составе и свойствах серишитов колчеданных месторождений Южного Урала. - В кн.: "Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала". Труды ВУПС, 5, Свердловск, 1969.
31. Салоп Л.И. Пересмотр геохронологической шкалы докембрия. - Бюлл. МОИП, отд. геол., 1970, № 4-5.
32. Фирсов Л.В., Николаев И.В., Лебедев Ю.Н., Солнцева С.М. Состав, происхождение и абсолютный возраст слюдястых минералов синих глин нижнего кембрия Прибалтики. - В кн.: "Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях". "Наука", 1971.
33. Шанин Л.Л., Иванов И.Б., Лицарев М.А., Гольцман Ю.В., Байрова Э.Д. О возрасте метаморфических толщ ваханской серии (Юго-Западный Памир). - Докл. АН СССР, 1969, 189, № 4.
34. Bailey S.V., Hurley P.M., Fairbairn H.W., Pinson W.H. K-Ar dating of sedimentary illite polytypes. - Geol. Soc. of America Bulletin, 1962, 73, N 9.
35. Evernden L.F., Curtis G.H., Kistler R.W., Obradovich J.D. Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite. - Am. Journ. Sci., 1960, 258, N 8.
36. Evernden J.E., Kistler R.W. Chronology of emplacement of mesozoic batholithic complexes in California and Western Nevada. - Geol. Survey professional paper 623. Washington, 1970.
37. Hurley P.M., Cormier R.F., Hower I., Fairbairn H.W., Pinson W.H. Reliability of glauconite for age measurements by K-Ar and Rb-Sr methods. - Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists, 1960, 44, N 11.
38. Hurley P.M., Hunt J.M., Pinson W.H., Fairbairn H.W. K-Ar age values on the fractions in dated shales. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, 27.

ДИСКОРДАНТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ К/Аг ВОЗРАСТА МИНЕРАЛОВ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД И ИХ ТЕРМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ

В настоящее время широко известны несогласующиеся значения возраста всех радиологических методов исследования, в том числе аномально заниженные и завышенные значения К/Аг метода.

Заниженные дискордантные значения К/Аг возраста отдельных минералов метаморфических пород обусловлены, главным образом, процессами миграции радиогенного Аг во время метаморфизма. Таким образом, физико-химическая интерпретация дискордантности тесно связана с изучением закономерностей геохимической миграции изотопов в природе. В начальный период развития и внедрения в геологическую практику К/Аг метода для выявления круга минералов пригодных к датированию достаточным представлялось лишь качественное или полуколичественное объяснение несогласующихся данных. Сегодня актуальна количественная интерпретация, т.е. установление определенных численных взаимоотношений между "кажушимися" значениями возраста отдельных минералов, кинетическими параметрами миграции в них радиогенного аргона и температурно-временными условиями наложенных процессов.

Контактный метаморфизм — частный случай регионального и простейшая природная модель вторичных термальных воздействий разной интенсивности на минералы вмещающих пород (температура — функция расстояния от контакта). Поэтому естественно возникает интерес к изучению подвижности радиогенных изотопов именно в зонах контактового метаморфизма. В зарубежной печати по этой теме опубликовано ряд работ [7, 8, 9]. Всех авторов объединяет один методический подход к изучению явлений омоложения. Рассматриваются возможные модели теплопереноса за счет теплопроводности вмещающих пород при учете геометрии интрузии и затем рассчитывается распределение температуры во времени на различном удалении от контакта. "Кажущиеся" значения возраста, соответствующие определенной доле потери радиогенного аргона, рассматриваются при принятых температурных условиях в терминах миграции, причем формализм объемной диффузии аргона принимается за формализм перемещения изотопов в природе (предполагается существование единой энергии активации во всем температурном интервале потерь). Существует другая возможность вычисления температурно-временной истории минерала на основании экспериментально определенных параметров подвижности [1, 4]. Указанная задача представляется актуальной при использовании методов определения параметров диффузии, учитывающих в своем формализме основные закономерности поведения атомов в системе газ — твердое тело. Подобным методом является метод динамического отжига образца, так называемый метод темперинг, широко применяемый в настоящее время при решении проблем К/Аг геохронологии [3, 5]. Основная цель настоящей работы — применение метода темперинг для интерпретации дискордантных значений К/Аг возраста в зоне контактового метаморфизма.

Экспериментальные задачи. 1. Изучение закономерностей распределения кажущихся значений К/Аг возраста минералов (Bi, Pl, Mi) древних вмещающих толщ на различном расстоянии от контакта с молодой интрузией. Особый интерес представляло опробование плагиоклаза, так как он еще детально не изучался в зоне контактовых изменений.

2. Изучение характера выделения и определение параметров миграции (E, C) Ag^{40} из минералов методом динамического отжига.

В качестве объекта исследования были выбраны гнейсы беломорского комплекса в зоне контакта с ультраосновной щелочной интрузией Озерная Варака.

В данном случае существенно, что вмещающие породы древнего возраста, обладая сложной полиморфической историей, были омоложены в последний раз в каледонское время ($400 \cdot 10^6$ лет) под влиянием внедрения интрузии Озерная Варака. Зона контактовых геолого-петрографических и геохронологических изменений и составляет предмет исследования.

Интрузия Озерная Варака является одним из массивов Хабозерской группы каледонского магматического комплекса. Ее воздействие на вмещающие гнейсы хорошо изучены с геолого-петрографической точки зрения и является примером появления фенитизации в экзоконтактной зоне, соизмеримой по мощности с размерами самой интрузии [2].

В плане массив представляет собой почти правильную окружность и имеет концентрически зональное строение (площадь его не превышает 1 км^2). О штокообразной форме массива можно судить по развитой в нем системе центральных трещин (плоскости отдельности). В северной части массива падение ориентировано на юго-восток под углом $75-80^\circ$, т.е. во внутрь массива, тогда как на южном и восточном склонах, падение трещин несколько более пологое (60°) в направлении на север и запад. Интрузия прорывает отчетливо сланцеватые породы беломорской серии с широтным простиранием и падением на север под углом $50-40^\circ$, а в некоторых участках до 25° . Таким образом, на южном склоне интрузии сланцеватость гнейсов падает в ее сторону, на северном — от нее. Этим в основном и обуславливается неравномерность мощности экзоконтактной зоны гранитов, которая на много больше на южном склоне и резко убывает на северном.

Схема места отбора образцов представлена на рис. 1. Опробование вмещающих пород было определено прежде всего характером обнаженности и поэтому производилось на южном склоне не более чем 1325 м от контакта. В табл. 1 представлены аналитические данные K/Ag возраста, которые графически изображены на рис. 2 в зависимости от расстояния до контакта. На рис. 2 одновременно представлена зона изменения гнейсов. Согласно рисунку значения K/Ag возраста остаются омоложенными для гнейсов неизменных с геолого-петрографической точки зрения. Вдали от контакта с интрузией на расстоянии 1325 м, превышающем ширину интрузии, значения возраста отдельных минералов остаются дискордантными, несмотря на то, что это предельные цифры, так как датировки не меняются с расстоянием. Несогласующиеся K/Ag данные являются следствием либо неоднородности архейского субстрата, либо объясняются сложной термической историей гнейсовой толщи в докембрийский период регионального метаморфизма. За истинный возраст каждого минерала мы принимаем значение возраста до внедрения щелочной интрузии, т.е. вдали от контакта, на расстояниях не затронутых контактовыми изменениями. Для плагиоклаза это значение $2800 \cdot 10^6$ лет, значение минимальное, что находится в согласии с ранними геохронологическими данными K-Ag метода относительно возраста субстрата архейских гнейсов Беломорья

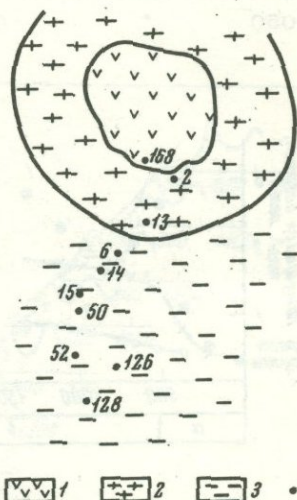


Рис. 1. Геологическая карта зоны контактового метаморфизма:

1 — интрузия; 2 — фениты; 3 — неизменные гнейсы; 4 — место отбора пробы

Таблица 1

К-Аг значения возраста минералов в зоне контактового метаморфизма

Расстояние от контакта, м	Минерал	K, %	K ⁴⁰	Ar ⁴⁰		Возраст, млн. лет
				см ³ /г	г/г	
Инtruзия	Биотит	6,65	8,12·10 ⁻⁶	1,11·10 ⁻⁴	1,99·10 ⁻⁷	398
220	"	7,47	9,11·10 ⁻⁶	1,31·10 ⁻⁴	2,34·10 ⁻⁷	418
370	"	8,12	9,90·10 ⁻⁶	2,83·10 ⁻⁴	5,07·10 ⁻⁷	758
525	"	7,60	9,27·10 ⁻⁶	5,77·10 ⁻⁴	1,03·10 ⁻⁶	1380
675	"	7,40	9,03·10 ⁻⁶	6,60·10 ⁻⁴	1,18·10 ⁻⁶	1550
320	"	8,22	1,00·10 ⁻⁶	7,32·10 ⁻⁴	1,40·10 ⁻⁶	1615
1060	"	7,55	9,22·10 ⁻⁶	7,70·10 ⁻⁵	1,38·10 ⁻⁶	1695
1120	"	7,78	9,50·10 ⁻⁶	8,15·10 ⁻⁴	1,46·10 ⁻⁶	1725
1325	"	8,00	9,76·10 ⁻⁶	8,80·10 ⁻⁴	1,58·10 ⁻⁶	1780
20	Плагиоклаз	2,72	3,32·10 ⁻⁶	3,81·10 ⁻⁵	6,82·10 ⁻⁸	340
220	"	1,44	1,76·10 ⁻⁶	2,96·10 ⁻⁵	5,30·10 ⁻⁸	462
370	"	0,741	9,05·10 ⁻⁷	4,20·10 ⁻⁵	7,52·10 ⁻⁸	1110
525	"	0,127	1,55·10 ⁻⁷	2,71·10 ⁻⁵	4,84·10 ⁻⁸	2630
675	"	0,197	2,40·10 ⁻⁷	2,65·10 ⁻⁵	4,75·10 ⁻⁸	2020
1120	"	0,349	4,26·10 ⁻⁷	5,97·10 ⁻⁵	1,07·10 ⁻⁷	2330
1325	"	0,325	3,97·10 ⁻⁷	7,91·10 ⁻⁵	1,42·10 ⁻⁷	2820
370	Микроклин	10,05	1,22·10 ⁻⁵	2,03·10 ⁻⁴	3,63·10 ⁻⁷	472
525	"	11,75	1,43·10 ⁻⁵	2,48·10 ⁻⁴	4,75·10 ⁻⁷	495
675	"	11,37	1,39·10 ⁻⁵	2,76·10 ⁻⁴	4,94·10 ⁻⁷	554
1120	"	12,37	1,57·10 ⁻⁵	5,26·10 ⁻⁴	9,42·10 ⁻⁷	360
1325	"	12,75	1,55·10 ⁻⁵	5,17·10 ⁻⁴	9,25·10 ⁻⁷	357
250	Амфибол	0,59	7,20·10 ⁻⁷	6,34·10 ⁻⁵	1,14·10 ⁻⁷	1745
1050	"	0,59	7,20·10 ⁻⁷	7,40·10 ⁻⁵	1,32·10 ⁻⁷	1920

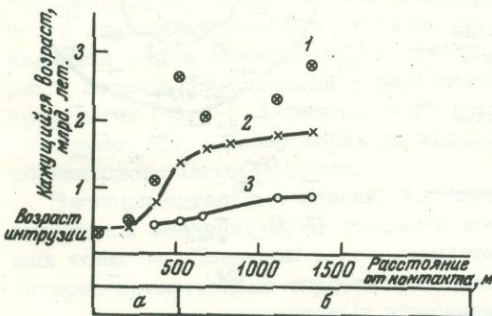


Рис. 2. Значения "кажущиеся" К/Аг возраста в зависимости от расстояния до контакта с интрузией в метрах:

1 - плагиоклаз; 2 - биотит; 3 - микроклин; а - зона фенитизации; б - зона неизменных гнейсов

по основным и ультраосновным породам. Для биотита истинный возраст — $1780 \cdot 10^6$ лет — результат полного омоложения во время Карельского метаморфизма. Для микроклина — $890 \cdot 10^6$ лет, результат сильно заниженный и предполагает непрерывную потерю Ar за время существования минерала. Возраст внедрения щелочной интрузии оценивается в $400 \cdot 10^6$ лет по биотиту интрузии и биотиту вблизи контакта (№ 220) и согласуется со значением K/Ar возраста других минералов. Меньшие значения возраста характерны для гелиевого метода и являются результатом непрерывной потери изотопа He^4 в течение времени существования минерала [2]. Этим мы объясняем и несколько заниженные значения возраста, полученные для плагиоклаза и микроклина у контакта ($340; 300 \cdot 10^6$ лет). Кажущиеся значения возраста минералов уменьшаются в различной степени по мере приближения к контакту. Это вызывается исключительно разницей в параметрах диффузии отдельных минералов, так как температурно-временные условия метаморфизма для равноудаленных от контакта пород одинаковы.

Рассмотрим характер выделения Ar^{40} из отдельных минералов.

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ Ar^{40} ИЗ БИОТИТОВ

Экспериментальные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 2, который демонстрирует зависимость возраста биотитов от расстояния до контакта. Кажущийся K/A возраст закономерно уменьшается по мере приближения к контакту интрузии, достигая возраста внедрения ($400 \cdot 10^6$ лет) на расстоянии 220 м от контакта.

Рис. 3 показывает скорость выделения аргона из биотитов на разном расстоянии в зависимости от температуры при постоянной скорости нагревания образца. Аргонотермограммы представлены в определенной последовательности по мере удаления от контакта: первая кривая принадлежит биотиту, полностью омоложенному на расстоянии 220 м от контакта. Две самые удаленные аргонотермограммы относятся к неизменным биотитам с истинным возрастом $1800 \cdot 10^6$ лет.

Различаются две температурные области выделения аргона, которые характеризуются своими значениями E и C (табл. 2). В среднем для изученных биотитов $E_1 = 57000$ при $C = 5,9 \cdot 10^9$ (сек⁻¹) и $E_2 = 113-130000$ при $C = 10^{21}-10^{20}$ (сек⁻¹).

Согласно рис. 3 отмечается определенная корреляция между кажущимися возрастными биотита и насыщенностью аргоном и их отношений. Относительное количество аргона в первом положении уменьшается по мере приближения к

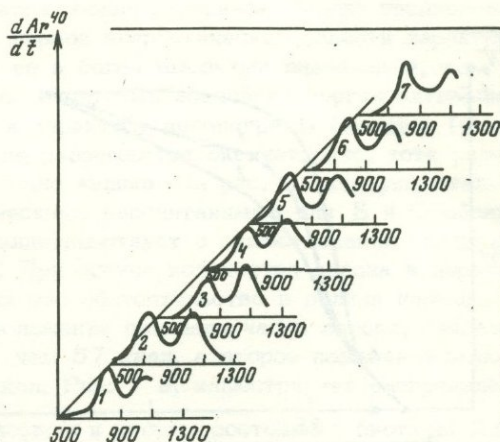


Рис. 3. Аргонотермограммы биотитов разноудаленных от контакта с интрузией:

- 1 — биотит 220 (417 млн. лет);
- 2 — биотит 370 (758 млн. лет);
- 3 — биотит 575 (1380 млн. лет);
- 4 — биотит 675 (1550 млн. лет);
- 5 — биотит 820 (1615 млн. лет);
- 6 — биотит 1120 (1726 млн. лет);
- 7 — биотит 1325 (1780 млн. лет)

Таблица 2

К-Аг значения возраста биотитов зоны контактового метаморфизма

Номер образца (расстояние от контакта), м	Кажущийся возраст, млн. лет	E, ккал/моль E ₁ ; E ₂	C (сек ⁻¹)		Общая доля оставшегося Ar ⁴⁰	Со-дер-жание Ar ⁴⁰ в 1 положении, %	Со-дер-жание Ar ⁴⁰ во 2 положении, %	Доля сохранности Ar ⁴⁰ к концу метаморфизма (N _t /N ₀)	
			C ₁	C ₂				1 по-ложе-ние	2 по-ложе-ние
Интрузия	398	93	7,9·10 ¹³			62	38		
220	418	49	2,1·10 ⁷		0	51	47	0	0
370	758	67	2,2·10 ¹²		0,19	69	41	0,18	0,21
525	1380	58; 126	3,16·10 ⁹	1,6·10 ²⁰	0,63	43	58	0,55	0,85
675	1350	51	1,7·10 ⁸		0,80	42	58	0,61	1
820	1615	57	7,9·10 ⁹		0,84	50,5	49,5	0,77	0,91
1060	1695				0,91	51	49	0,82	1
1120	1725	5,8	5,1·10 ⁹			53	47		
1325	1780				1	54	46	1	1
1425	1600	35; 113	8,9·10 ⁴	2,0·10 ²¹					

контакту (исключение составляет образец 370). Кинетика выделения Ar⁴⁰ из полностью омоложенного биотита (возраст 400·10⁶ лет) аналогична аргонграмме минералов, не затронутых воздействием интрузии. Это распределение аргона между двумя составляющими принимается за первоначальное существующее в исследованных биотитах и равно соответственно 54 и 46% от общего количества. Вычитая аргон, накопленный за 400·10⁶ лет после становления интрузии, рассчитаем долю аргона, сохранившегося к концу метаморфизма в каждом из состояний. Рис. 4 и табл. 2 иллюстрируют зависимость между долей сохранности и расстоянием до контакта.

Кривая 1 - общая доля Ar⁴⁰, оставшаяся в образце; 2 - выделение Ar⁴⁰ из 1 положения; 3 - выделение Ar⁴⁰ из 2 положения.

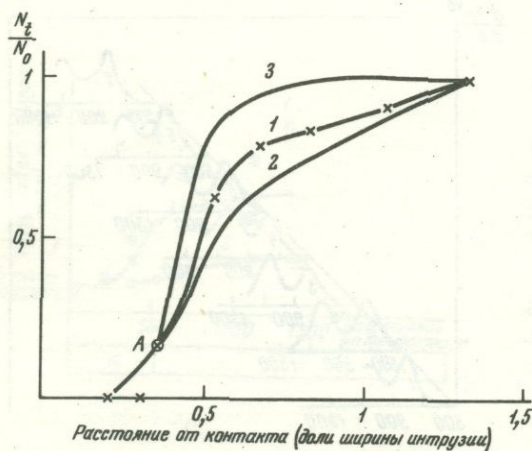
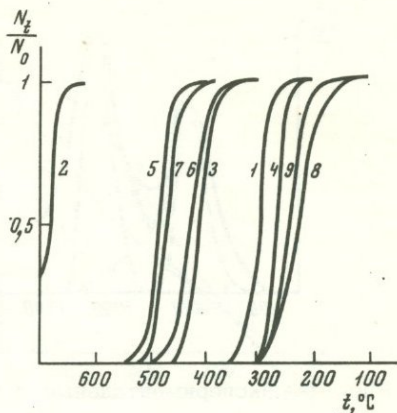


Рис. 4. Доля аргона, сохранившегося в биотитах по мере удаления от контакта:

1 - общая доля оставшегося к концу метаморфизма аргона; 2 - сохранность аргона в 1 положении; 3 - сохранность аргона во 2 положении

Рис. 5. Зависимость сохранности радиогенного аргона от температуры нагревания образца в течение 10000 лет при заданных значениях E ккал/моль, C сек⁻¹:

1 - $E = 57, C = 7,9 \cdot 10^9$; 2 - $E = 57, C = 10$; 3 - $E = 57, C = 10^7$; 4 - $E = 57, C = 10^{11}$; 5 - $E = 80, C = 10^{11}$; 6 - $E = 69, C = 10^{10}$; 7 - $E = 113, C = 10^{21}$; 8 - $E = 40, C = 10^6$; 9 - $E = 49, C = 10^9$



Как видно из приведенного рис. 4 количество Ar^{40} , сохранившегося в 1 и 2 состояниях на расстоянии 370 м от контакта приблизительно одинаково, несмотря на значительные различия в экспериментально полученных значениях E и C (57 и 130 ккал). Согласно приведенным модельным кривым рис. 5, это невозможно при измеренных значениях параметров миграции и требует значительного изменения либо E , либо C для второго состояния. Исходя из вычислений, такой ход кривых наблюдается при $E_1 = 57000, C_1 = 10^9, E_2 = 110000$, но $C_2 = 10^{33}$, вместо найденного $C_2 = 10^{20}$. Изученный образец находится в области метасоматоза в условиях химических изменений под действием летучих, богатых различными минерализаторами (F, Cl и т.д.). В подобных условиях энтропия реакций значительно возрастает и следует помнить о возможном изменении частотного фактора, так как его значение определяется изменением энтропии миграции ($C = C_0 \exp(\Delta S/R)$). Если не учитывать влияние метасоматоза на кинетику выделения, то существование точки пересечения заставляет сделать два предположения относительно характера миграции радиогенного аргона.

Первое из них основано на взаимосвязанности двух состояний Ar^{40} в решетке, т.е. по мере выделения радиогенного продукта из первого положения количество аргона в нем пополняется за счет миграции из второго. Однако, этот вариант нам представляется мало возможным в связи с тем, что в опытах по выделению Ar^{40} из биотитов, проведенных как в вакуумных условиях, так и гидротермальных, нам удавалось отжечь первый пик, не затронув второго.

Следующее объяснение представляется более реальным. Можно предположить, что фактически выделение аргона из первой энергетической области характеризуется энергией не только 57 ккал, но и более высокими значениями, т.е. практически приходится иметь дело со спектрами значений энергий активации. В связи с этим обратимся повторно к характеру аргонограмм биотитов (рис.6). Первая и вторая области выделения не разрешаются окончательно, хотя разрешающая способность метода достаточно велика. На рис. 6 экспериментальные кривые сопоставлены с теоретическими рассчитанными для E и C обоих состояний. Отсутствие разрешения свидетельствует о существовании спектров энергий активации выделения аргона. При оценке количества аргона в первом и втором положении мы не учитывали это обстоятельство и делили площадь пополам. Таким образом, в первое положение попадала часть аргона, связанная с более высокими значениями E чем 57 ккал, а второе положение включало значения E меньше чем 126 ккал. Рис. 7 а, иллюстрирует распределение Ar^{40} по энергиям выделения в первом и втором состояниях биотита. Для образца на расстоянии 370 м от контакта точка пересечения (А) - резуль-

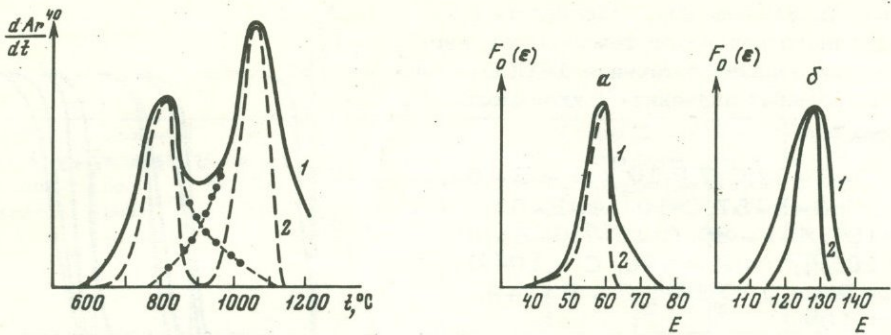


Рис. 6. Экспериментальные и теоретические кривые кинетики выделения аргона из биотита:

1 - экспериментальные данные; 2 - теоретически рассчитанные при E_1 - 57 ккал; E_2 - 126 ккал

Рис. 7. Функция распределения по энергиям:

а - при $E=57$ ккал; б - при $E=126$ ккал

тат выделения части аргона из первого положения с энергиями активации, близкими ко второму (переходная зона рис. 6). Количество аргона, накопленное в этом образце за 400 млн лет, составляет 80% и тем самым определяет вычисленное значение E и C . Таким образом, рассмотренные предварительные результаты по характеру выделения аргона из биотитов не противоречат данным о существовании в них, по крайней мере, двух положений Ar^{40} , что необходимо учитывать при обработке результатов миграции.

Учитывая изложенное выше, попытаемся рассчитать температурно-временные граничные условия метаморфизма на расстояниях 1325 м и 525 м от контакта. На расстоянии 1325 м потери принимаются равными 1% из 1 положения при $E_1 = 57000$, $C = 5,9 \cdot 10^9$ (сек $^{-1}$). Расчет на расстоянии 525 м проводится согласно 15% потери из 2-го положения с E_2 и C_2 переходной области ($E = 100$ ккал, $C = 10^{21}$ (сек $^{-1}$). В основу расчета положено уравнение химической реакции I порядка:

$$N_t = N_0 e^{-Ct e^{-E/RT}} \quad (1)$$

Соответствующие граничные температурно-временные условия представлены на рис. 8.

На расстоянии 220 м от контакта представляется возможным оценить время и температуру наложенного процесса, используя разные доли сохранности Ar^{40} в биотите и амфиболе при различных значениях параметров диффузии в этих минералах. Рис. 9 показывает зависимость между длительностью нагревания и температурой для амфибола (кривая 1) и биотита (кривая 2).

Точка пересечения определяет время метаморфизма в 10^2 - 10^3 лет при температуре $\sim 700^\circ C$.

Вычисленное значение времени занижено, если исходить из модели переноса тепла за счет теплопроводности вмещающих пород. Однако и применение данной модели в изучаемом районе не корректно. Широкая площадь фенитизации предполагает передачу тепла за счет летучих, что может существенно сократить продолжительность метаморфизма.

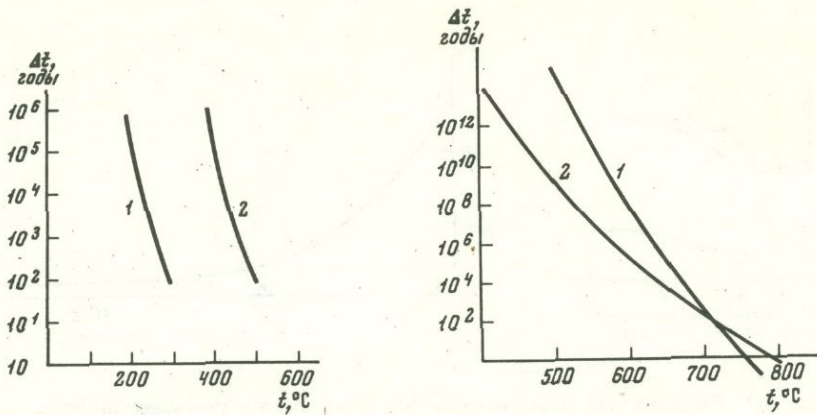


Рис. 8. Граничные температуры временного условия контактового метаморфизма, рассчитанные согласно потере Ar^{40} биотитам:

- 1 - расстояние 1325 м; $N_t/N_0 = 0,99$ $E = 57$ ккал, $C = 5,9 \times 10^9 / \text{сек}^{-1}$;
 2 - расстояние 525 м; $N_t/N_0 = 0,85$, $E = 100$ ккал, $C = 10^2$ (сек^{-1})

Рис. 9. Зависимость между длительностью нагревания и температурой для амфибола и биотита на расстоянии 220–250 м от контакта:

- 1 - амфибол $N_t/N_0 = 0,85$ $E = 200$ ккал, $c = 3,5 \cdot 10^{33}$ (сек^{-1}); 2 - биотит
 $N_t/N_0 = 0,05$ $E = 126$ ккал, $c = 2 \cdot 10^{20}$ (сек^{-1})

Учитывая сложность исследуемой области, полученные результаты представляются разумными с точки зрения дальнейшего использования лабораторно измеренных параметров диффузии для вычисления температуры и времени метаморфизма.

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОГЕННОГО Ar^{40} И КАЖУЩИЕСЯ ЗНАЧЕНИЯ ВОЗРАСТА ДЛЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Экспериментальные данные для плагиоклаза и микроклина представлены на рис. 10. Изменение кажущегося возраста плагиоклаза в зависимости от расстояния до контакта носит нерегулярный характер, что может быть вызвано либо неравномерностью фенитизации, либо различной степенью потери радиогенного аргона в течение региональных наложенных явлений в докембрийское время.

Интерпретация представленных данных для плагиоклаза усложняется тем, что омоложение происходит не только за счет потери аргона, но и за счет привноса в минерал калия.

Рис. 11 иллюстрирует изменение содержания калия в плагиоклазе по мере приближения к контакту. Уменьшение возраста за счет привноса калия происходит начиная с расстояния 370 м от контакта. Если рассчитывать и вычест количество аргона, образовавшегося в минерале после внедрения интрузии из привнесенного калия, то рассчитанный на среднее содержание $K = 0,25\%$ кажущийся возраст окажется $2065 \cdot 10^6$ лет для образца 370 и $1040 \cdot 10^6$ лет для образца 220 (рис. 10). Таким образом, создается впечатление, что часть Ar в плагиоклазе удерживается так прочно, что не теряется даже при химическом изменении минерала, так как образец 370 сильно альбитизирован ($\text{Ab}_{95}\text{An}_5$ вместо $\text{Ab}_{76-80}\text{An}_{24-20}$ вдали от контакта). Небольшие коли-

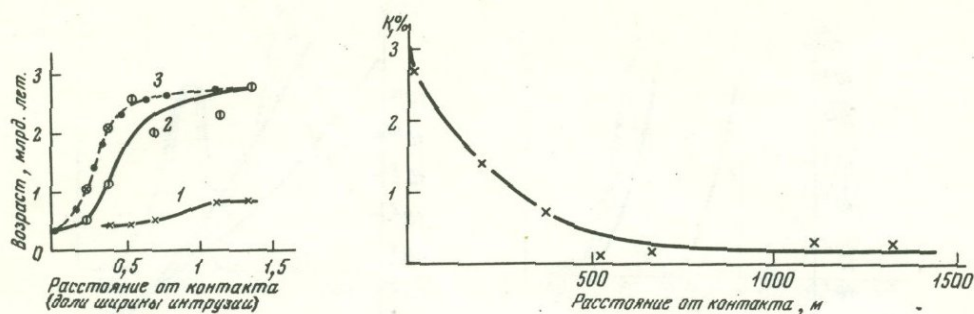


Рис. 10. Результаты определения К-Аг возраста полевых шпатов:
1 - микроклин; 2 - плагиоклаз; 3 - плагиоклаз (после поправки на привнесенный калий)

Рис. 11. Концентрация калия в плагиоклазе в зависимости от расстояния до контакта с интрузией

Таблица 3

К-Аг значения возраста плагиоклазов и микроклинов зоны контактового метаморфизма

Номер образца (расстояние от контакта), м	Минерал	Возраст, млн. лет	Возраст (исправление на привнесенный калий), млн. лет	Низкоэнергетическое состояние E_1 ($\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$); C_1 (сек^{-1})	Высокоэнергетическое состояние E_2 ($\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$); C_2 (сек^{-1})	A_{r40}^* в низкоэнергетическом состоянии (максимальное значение)
20	Плагиоклаз	340	-	-	126000 7,9·10 ¹⁵	34
220	"	480	1045	-	143000 3,16·10 ¹⁸	60
370	"	1100	2000	-	128000 -	37
525	"	2630	-	-	- -	-
670	"	2020	-	44000	200000 1,59·10 ²⁶	40
1120	"	2330	-	-	- -	-
1325	"	2800	-	-	200000 -	47
370	Микроклин	472	-	51000	170000 -	-
525	"	495	-	-	- -	-
670	"	554	-	44000	169000 -	-
1120	"	860	-	-	- -	-
1325	"	857	-	-	126000 -	-

Приведенное количество A_{r40}^ в низкоэнергетическом состоянии оценено приблизительно и максимально, так как учитывается вся область выделения (фактически несколько различных состояний) до последнего пика. Кроме того, опыт не доведен до конца ввиду высоких температур выделения.

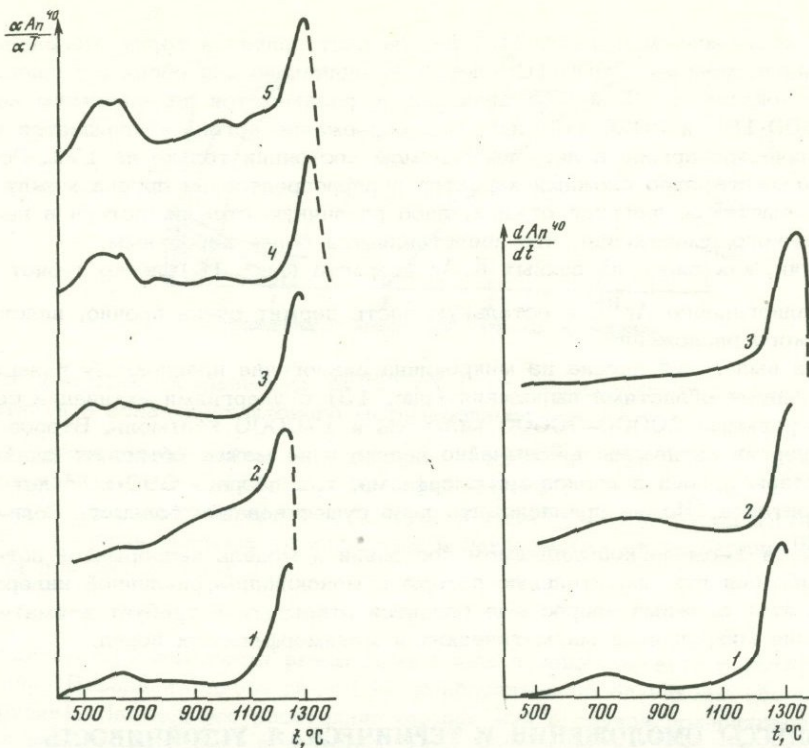


Рис. 12. Аргонogramмы плагиоклазов:

1 - плагиоклаз/10 (340 млн. лет); 2 - плагиоклаз 200 (480 млн. лет); 3 - плагиоклаз 370 (1100 млн. лет); 4 - плагиоклаз 670 (2020 млн. лет); 5 - плагиоклаз 1325 (2800 млн. лет)

Рис. 13. Аргонogramмы микроклина:

1 - 370 (472 млн. лет); 2 - 670 (550 млн. лет); 3 - 1325 (860 млн. лет)

чества Ar^{40} легко могут быть утеряны плагиоклазом даже при низкой температуре, на что указывает заниженный возраст в $340 \cdot 10^6$ лет по сравнению с $400 \cdot 10^6$ лет для внедрения интрузии.

Результаты по кинетике выделения радиогенного аргона из плагиоклазов (рис. 12, табл. 3) объясняют полученную возрастную картину, т.е. 20–30% Ar в плагиоклазе связано с энергией 44000 кал и может быть утеряно минералом. Высокоэнергетическое состояние в плагиоклазе характеризуется чрезвычайно высокими значениями энергии активации в 200 000 кал. Такие значения получены для образцов 1325, 675. Образцы 370, 220, 20 характеризуются меньшими значениями E в 128000, 143000 и 126000 кал/моль, которые являются результатом изменения кристаллической решетки в процессе метасоматоза. Подобного изменения энергий активации не отмечалось для слюды.

В отличие от ранее рассмотренных биотитов для плагиоклазов не наблюдается закономерного уменьшения количества Ar^{40} в легковыделяемом состоянии по отношению к высокоэнергетическому по мере омоложения, т.е. приближения к контакту. Приблизительно одинаковое распределение аргона по температурным областям выделения в образцах 370 и 670 легко объясняется

кажушимся омоложением в $1100 \cdot 10^6$ лет за счет привноса калия. Исправленное значение возраста — $2000 \cdot 10^6$ лет, т.е. одинаково для обоих образцов. Однако плагиоклазы 1325 и 675 значительно различаются по значениям возраста в $2800 \cdot 10^6$ и $2020 \cdot 10^6$ лет, т.е. содержание аргона уменьшается на 45%, а количество аргона в легковывделяемом состоянии только на 17%. Остается предположить либо сложный характер перераспределения аргона между дефектами решетки в процессе отжига, либо различную степень потери в период карельского омоложения, что представляется более вероятным.

Микроклин, как видно из данных K/Ar возраста (рис. 10) легко теряет половину радиогенного Ar^{40} , а остальную часть держит очень прочно, вплоть до химического разложения.

Кинетика выделения аргона из микроклина аналогична плагиоклазу и характеризуется двумя областями выделения (рис. 13) с энергиями активации соответственно равными 20000–50000 кал/моль и 170000 кал/моль. Второе значение энергии активации чрезвычайно велико и не может объяснить значительную потерю аргона в период метаморфизма, т.е. возраст $890 \cdot 10^6$ лет вдали от контакта. Можно предположить либо существование большого количества Ar^{40} в 1-ом легковывделяемом состоянии и модель непрерывной потери из него, либо связать значительную потерю с моноклинно-триклинной инверсией. Однако этот сложный вопрос еще остается открытым и требует внимательного изучения микроклинов магматических и метаморфических пород.

ПРОЦЕССЫ ОМОЛОЖЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОВ В ЗОНЕ КОНТАКТОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

Несогласующиеся значения K/Ar возраста отдельных минералов и их закономерное увеличение по мере удаления от контакта еще раз убедительно свидетельствуют о том, что широко распространенное явление омоложения, как правило, результат потери Ar^{40} под влиянием термического и химического воздействий во время наложенных процессов.

Расстояния омоложения, функция температурно-временных условий, с одной стороны, и термической устойчивости кристаллических структур к выделению радиогенного аргона с другой, индивидуальны для отдельных минералов. Температурные условия контактового метаморфизма в случае передачи тепла за счет теплопроводности вмещающих толщ функция констант теплопроводности, температуры интрузии, ее геометрии и могут быть формализованы в известных величинах перечисленных параметров. Градиент температуры в случае дайки (геометрическая форма — бесконечная пластина) меньше, чем в случае лаколита, а шток (геометрия прямоугольный параллелепипед) находится между ними. Расстояние омоложения, естественно, обратное градиенту концентрации при равных остальных условиях.

Однако подобные расчеты температурных полей чаще всего невозможны из-за отсутствия данных о подземной форме интрузии, оценки температуры и условий внедрения магмы, передачи тепла не только теплопроводностью вмещающих пород, но и летучими и другими усложняющими обстоятельствами. Поэтому особое значение для оценки расстояний омоложения приобретают данные кажущихся значений возраста в различных условиях метаморфизма.

Для биотитов изученных районов на рис. 14 представлена зависимость доли сохранившегося $Ar^{40}(N_t/N_0)$ от расстояния до контакта (расстояние выражено для удобства сопоставления в долях ширины интрузии).

Зона омоложения в районе интрузии Озерная Варака составляет 1,3 ширины интрузии и значительно меньше, чем у интрузии Сноубенк шток [2], несмотря на близкую температуру внедрившейся магмы ($1100-1200^\circ$), что объясняется различием подземной формы интрузий.

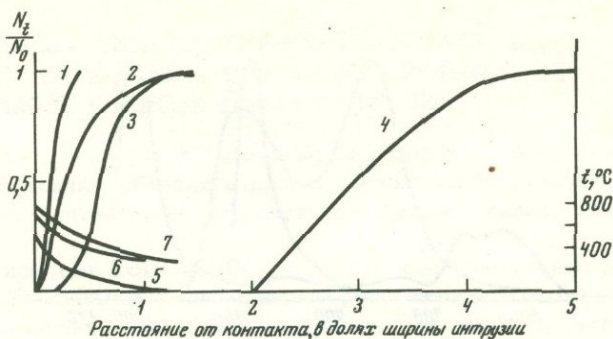


Рис. 14. Доля сохранности $Ar^{40}(N_t/N_0)$ в зависимости от расстояния до контакта в зонах контактового метаморфизма:

1 - долеритовая дайка, - t интрузии - $1150^{\circ}C$ (2); 2 - "Элдора шток"; t интрузии - $780^{\circ}C$ (1); 3 - "Озерная Варака", - t интрузии - $1100-1200^{\circ}C$ (данная работа); 4 - "Сноубенк шток", - t интрузии $1150^{\circ}C$ (2); 5, 6, 7 - распределение температуры в зависимости от расстояния до контакта для Bi в зонах 1,2,3

Масштабы омоложения вмещающих пород в зоне контакта с интрузиями Озерная Варака и Элдора шток [1] приблизительно одинаковы (больше ширины интрузии). Наименьшее расстояние омоложения в случае долеритовой дайки (0,4 ширины интрузии) при температуре одинаковой со "Сноубенк шток" и "Озерной Варакой". Таким образом, экспериментально определенные масштабы омоложения для Bi (биотита) лежат в интервале от 0,4 до 5 (в долях ширины интрузии).

При одинаковых температурно-временных характеристиках не одинаковые площади омоложения - результат различия в параметрах миграции. Например, $E_{Bi} < 30000$ кал/моль в контакте с "Элдора шток" и $E_{Bi} = 50000-75000$ кал/моль в случае долеритовой дайки могут объяснить разные состояния омоложения в этих районах.

Рассмотрим термическую устойчивость минералов по отношению к подвижности Ar^{40} в районе контакта Озерной Вараки с беломорскими гнейсами в терминах миграции, принятых в настоящей работе (E, C). Доля потери радиогенного газа при изотермическом отжиге выразится уравнением (1), аналогичным уравнению радиоактивного распада $N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$ где $\lambda = C \cdot e^{-E/RT}$ (2).

За основной критерий сохранности радиогенного Ar при больших временах миграции, например, в случае модели непрерывной потери аргона в течение времени существования минерала, принимается величина E. Численное значение фактора C, связанное с изменением энтропии активации, ($C = C_0 \cdot e^{\Delta S/R}$) существенно влияет на степень потери при кратковременных эпизодических прогревах, т.е. в процессах метаморфизма. Величина "C" целиком определяет последовательность минералов по отношению к сохранности газа при одинаковых значениях E.

Сравнение величин E и C низкоэнергетических состояний для биотита и плагиоклаза и отсутствие подобного состояния в амфиболе, позволяет написать следующий ряд термической устойчивости минералов по отношению к потере радиогенного аргона при низкотемпературном метаморфизме $< 300^{\circ}C$: $Amf > Bi > Pl$. Строго сопоставить приведенный ряд с данными K/Ar метода в зоне малых температур не представляется возможным ввиду сложной метаморфической истории исследуемой области.

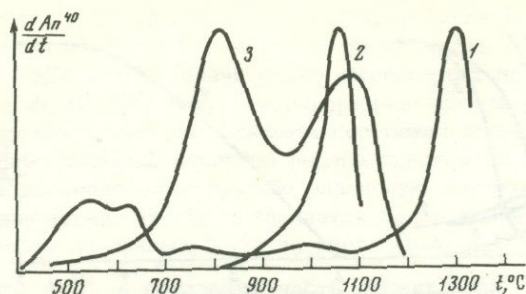
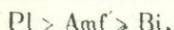


Рис. 15. Кинетика выделения аргона из биотита, плагиоклаза и амфибола:

1 - плагиоклаз; 2 - амфибол; 3 - биотит

В зоне высокотемпературного метаморфизма $> 500^{\circ}$ минералы согласно параметрам диффузии располагаются в следующем ряду по мере убывания термической устойчивости по отношению к сохранности Ar^{40} :



Указанная последовательность минералов определяется одинаковыми значениями E для амфибола, плагиоклаза и различными значениями C ($Amf - 10^{33}$, $Pl - 10^{26}$). Указанная разница в частотных факторах может привести к полной потере аргона амфиболом при сохранности его в плагиоклазе (рис. 15).

Следует также отметить, что энергии активации аргона для альбитизированных плагиоклазов в 120–140 ккал/моль равны по величине энергии выделения аргона из второго состояния в слюдах при различии в частотных факторах на несколько порядков ($10^{15} - 10^{18}$ для Pl ; 10^{21} для Bi), что обеспечивает большую термическую устойчивость плагиоклаза по сравнению с биотитом. Можно полагать, что приведенный ряд согласуется с последовательностью $K-Ar$ значений возраста вблизи зоны контакта, несмотря на меньший возраст плагиоклаза по сравнению с амфиболом ($Pl - 1045 \cdot 10^6$, $Amf - 1700 \cdot 10^6$ лет). В данном случае большая потеря Ar плагиоклазом объясняется процессами альбитизации минерала, который термически настолько устойчив по отношению к Ar^{40} , что частично сохраняет его даже при химическом изменении (может и перекристаллизации?). Амфибол, извлеченный из массивных амфиболитовых тел, был менее доступен проникающему действию горячих растворов. Наибольшая сохранность аргона в плагиоклазе подтверждается K/Ar значениями возраста минералов вне зоны контактовых изменений ($1,9 \cdot 10^9 - Amf$; $2,8 \cdot 10^9 - Pl$).

Таким образом, плагиоклаз может связывать часть радиогенного аргона исключительно прочно и представлять для геохронологии особый интерес. Из минералов основных пород он представляется одним из наиболее перспективных, так как содержание калия в плагиоклазах больше на порядок по сравнению с пироксенами. Система плагиоклаза становится закрытой по отношению к диффузии при более высокой температуре по сравнению с другими минералами. Не исключено, что в процессах регионального метаморфизма плагиоклаз не полностью утрачивает ранее присутствовавший в нем аргон, датируя дометаморфические события в отличие от Rb/Sr изохроны по валовым пробам.

Интересным является и тот факт, что концентрация калия в плагиоклазах, сама по себе, может служить чувствительным индикатором вторичных изменений.

О ГРАНИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА БЕЛОМОРСКИХ ГНЕЙСОВ 1800—1900·10⁶ ЛЕТ

Закономерности изменения K/Ag значений возраста в зоне контактового метаморфизма позволяют объяснить дискордантные Ag/K отношения минералов на расстояниях от контакта, не затронутых последним каледонским омоложением.

Возраст плагиоклаза 2600—2800·10⁶ лет можно объяснить двумя путями: значения 2600—2800·10⁶ лет следует рассматривать как омоложенное значение первого регионального метаморфизма, истинный возраст которого оценивается (согласно доле легко выделимого аргона в плагиоклазе). — 3-3,5·10⁶ лет, что не противоречит ранее полученным данным K/Ag метода на минералах основных пород и превышает современные данные U/Pb и Rb/Sr методов.

Значение возраста плагиоклаза в 2600—2800·10⁶ лет следует рассматривать, как "омоленную" 1800—1900·10⁶ лет тому назад величину, характеризующую события до первого регионального метаморфизма, датированного U/Pb и Rb/Sr методами.

Несогласующиеся значения возраста всех минеральных фракций метаморфических пород почти всегда свидетельствуют о потере радиогенного аргона в неизвестный момент времени в течении истории минералов. В исследуемом районе время второго метаморфизма следует оценить в 1800—1900·10⁶ лет на следующих: а) одинаковые значения возраста амфибола и биотита указывают на полную потерю аргона этими минералами 1800—1900·10⁶ лет; б) характер выделения аргона из биотита полностью омоложенного (400·10⁶ лет) аналогичен кинетике выделения Ag из биотита вне зоны контактовых изменений.

Наконец, попытаемся оценить граничные температурно-временные характеристики регионального метаморфизма, охватившего беломорские гнейсы 1800—1900·10⁶ лет. Расчеты кривых 1 и 2 рис. 16 сделаны, исходя из следующих предположений: кривая 2: $Pl - N_t/N_0 = 0,99$; $E = 200000$ кал/моль; $C = 1,5 \cdot 10^{26}$; кривая 1: $Amf - N_t/N_0 = 0,01$; $E = 200000$; $C = 2,5 \cdot 10^{33}$.

Кривые 1 и 2 — минимальные и максимальные значения времени и температуры.

Необходимо оговорить небольшую точность приведенных расчетов по следующим причинам:

Большая величина энергии активации амфибола и плагиоклаза в 200 000 кал/моль рассчитывается в лабораторных условиях с малой точностью.

При расчетах использовалась модель изотермической потери аргона, что является значительным упрощением схемы распределения тепла во времени.

Кинетика миграции Ag^{40} из отдельных минералов во время лабораторного эксперимента отлична от миграции в естественном окружении.

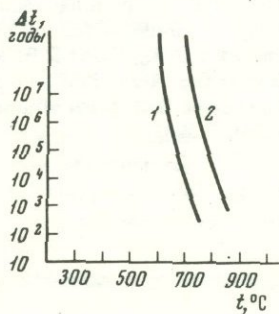


Рис. 16. Граничные температурно-временные условия регионального метаморфизма беломорских гнейсов 1800—1900 млн. лет тому назад

1 — минимальные значения времени и температуры; 2 — максимальные значения времени и температуры

Выводы

1. Экспериментальное исследование кинетики выделения Ar^{40} из минералов зоны контактовых изменений позволило объяснить дискордантность K/Ar значений возраста в терминах миграции изотопа Ar^{40} в отдельных кристаллических структурах.
2. Вычисленные значения E и C различных состояний кристаллической решетки минералов использованы для расчета температурно-временных условий контактового метаморфизма.
3. Отмеченные закономерности в выделении аргона из биотитов разноудаленных от контакта характеризуют взаимосвязь между энергетическим распределением аргона в минералах и степенью нарушенности Ar/K отношений.
4. Впервые отмечено особое поведение плагиоклаза в процессе метаморфизма: омоложение за счет привноса материнского калия и чрезвычайная сохранность радиогенного аргона даже при химическом изменении минерала.
5. Изучение кинетики миграции Ar^{40} в зоне контактовых изменений послужило основой для расчета условий регионального метаморфизма беломорских гнейсов.
6. Дальнейшее изучение процессов миграции изотопов в различных условиях природного окружения и лабораторного моделирования представляется исключительно важным, ибо именно эти процессы лежат в основе интерпретации дискордантных значений всех радиологических методов, а также могут быть связаны с изучением фациальной приуроченности минералов и другими общими проблемами геохронологии и метаморфической петрологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герлинг Э.К., Морозова И.М. Современные проблемы K/A геохронологии. — Труды XV сессии комиссии по опр. абс. возраста геологических формаций при О.Н.З. АН СССР. "Наука", 1969.
2. Герлинг Э.К., Глебова-Кульбах Г.О., Лобач-Жученко С.Б., Афанасьева Л.И., Васильева С.Н. Новые данные по геохронологии докембрия Карелии. — В кн.: "Абсолютный возраст докембрийских пород СССР". Изд-во "Наука", М.-Л., 1965.
3. Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Богдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.М., Нефедов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Изд-во "Наука", 1965.
4. Левский Л.К. Возраст и термическая история каменных метеоритов и минералов. — Геохимия, 1964, № 7.
5. Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. М., Изд-во "Наука", 1971.
6. Шипулин Ф.К. К теории процессов контактового метаморфизма. — Геол. рудн. месторожд., 1960, № 3.
7. Hart S.R. The petrology and isotopic mineral age relations of a contact zone in the front Range Colorado. — Journal of Geology, 1964, v. 72, N 5.
8. Hansen G.H., Gast P.W. Kinetic studies in contact metamorphic zone. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, N 7.
9. Westcott M.R. Loss of argon from biotite in thermal metamorphism. — Nature, 1966, v. 210, N 5031.

*Х. И. Амирханов, Л. К. Анохина, С. С. Сардаров,
Н. И. Филиппов*

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ ГАММА—РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Использование эффекта Мессбауэра в области физики твердого тела и химической физики, безусловно, является перспективным. Чрезвычайно интересны возможности применения этого метода и к изучению минералов.

Мы привыкли к утверждению, что любые превращения атомных ядер независимы от таких внешних условий, как температура, давление, химическое окружение. Однако при тех точностях измерений энергии гамма-квантов, которые обеспечиваются эффектом Мессбауэра, подобное утверждение теряет смысл. Движение атомов в молекулах и кристаллических решетках, взаимодействие заряда, электрического и магнитного моментов ядра с окружающими его электронными оболочками — все это влияет на энергию гамма-квантов и может изучаться гамма-резонансной спектроскопией, основанной на эффекте Мессбауэра.

По мессбауэровским спектрам можно изучать влияние термодинамических параметров (T и P) на сохранность радиогенного аргона в минералах, содержащих железо. Как уже было ранее доказано, важнейшими ионами — хромофорами, магнитофорами, индикаторами окислительно-восстановительной среды, основой диагностики и классификации "фемических" породообразующих минералов являются ионы железа [7].

Термические превращения в минералах вызывают изменения всех физико-химических свойств самого минерала. Нарушение и перераспределение химических связей вызывает и выход радиогенного аргона [1].

Ранее нами были исследованы биотиты, глаукониты [2, 9]. Сохранность радиогенного аргона в них исследовалась методом вакуумной термографии с применением мессбауэровской спектроскопии.

В настоящей работе исследуются флогопиты, взятые с разных месторождений (образцы Муриной Г.Н.). С каждого месторождения отобрано по несколько образцов, имеющих одинаковый химический состав.

Методом вакуумной термографии установлено, что в флогопитах, процесс дегидратации начинается с 600°C (рис. 2). Флогопиты [1, 2, 4, 7, 8, 9, 10] были подвергнуты термообработке и мессбауэровскому исследованию. При сравнении спектров, снятых с последовательно прогретых до 600°C образцов, видно, что начало термических превращений наблюдается в образце (рис. 1) при 600°C . Изменяется интенсивность линий, наблюдается смещение пиков, вызванное уменьшением влияния ионов (ОН), окружающих железо. Наличие пиков "С" можно объяснить присутствием трехвалентного железа.

Для прогретых флогопитов были подсчитаны изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление. Этими параметрами можно регистрировать очень тонкие изменения, происходящие на ядрах, при воздействии на них термодинамических параметров (T и P). Если в линиях (№ 1, 2) спектра на рис. 1 нет заметных отклонений, то при подсчете параметров δ и Δ уже при 400°C на ядрах железа происходят большие изменения плотностей S электронов и изменение квадрупольного момента. При 600°C процесс термических превращений идет более спокойно, что видно по величинам параметров, и приближается к максимуму. Если сравнить эти величины с (рис. 2), то из графика (№ 1) термограммы видно, что слабое начало дегидратации намечается при 400°C , в то время как бурный процесс происходит при температуре 600°C .

Наши рассуждения об изменениях плотности "S" электронов с увеличением температуры отжига подтверждаются данными табл. 1.

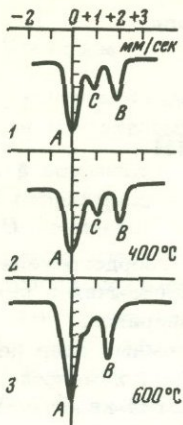


Рис. 1. γ -резонансные спектры флогопитов, отожженных до 600°C

Рис. 2. Флогопит

1 - термограмма в вакууме с откачкой; 2 - термограмма в атмосфере;
3 - изменение светопреломления; 4 - выделение радиогенного аргона

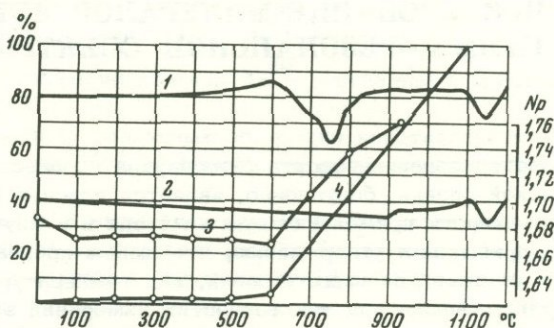


Таблица 1

Температура прогрева, °C	Изомерный сдвиг δ , мм/сек	Квадрупольное расщепление Δ , мм/сек
Не прогретый	$0,903 \pm 0,02$	$1,77 \pm 0,02$
400	$1,231 \pm 0,029$	$1,7082 \pm 0,02$
600	$0,936 \pm 0,020$	$1,806 \pm 0,02$

При исследовании глаукоцитов и биотитов нами найдена корреляция между возрастом минерала и мессбауэровскими параметрами δ и Δ [1,2].

При снятии гамма-спектров флогопитов с одинаковым химическим составом, имеющих разный возраст, просматривается та же закономерность. На рис. 3 и 4 представлены по два образца [1,2,4,7,8,9,10] из месторождения Алдан и из месторождения Слюдянка. Мессбауэровские спектры их одинаковы и отличаются только интенсивностью линий (площадью пиков А и В). Характер пиков А и В на рис. 4 более расплывчат, пик С сглаживается, что говорит о преобладании двухвалентного железа и увеличении возраста флогопитов из Слюдянки по сравнению с образцами р. Алдан. Цифр абсолютного возраста, к сожалению, мы не имеем.

Спектры флогопитов (13 и 35-2) слегка напоминают спектры биотитов [1,2,9]. В табл. 2 приведены результаты гамма-резонансных исследований данных флогопитов.

Известно, что с возрастом наблюдается переход Fe^{+3} состояние в Fe^{+2} . Экспериментально было доказано что в ковалентных соединениях (Fe^{II} , Fe^{III}) изомерный сдвиг меньше, чем в ионных соединениях (Fe^{+2} , Fe^{+3}), т.е. эффект от увеличения числа S электронов больше, чем от увеличения числа d электронов. А чем больше деформация иона, тем вероятнее переход ионной связи к ковалентной [1,4,10]. Нами замечено, что с удревнением минерала - (глаукоцита, биотита), наблюдается некоторое увеличение изомерного сдвига δ . Это

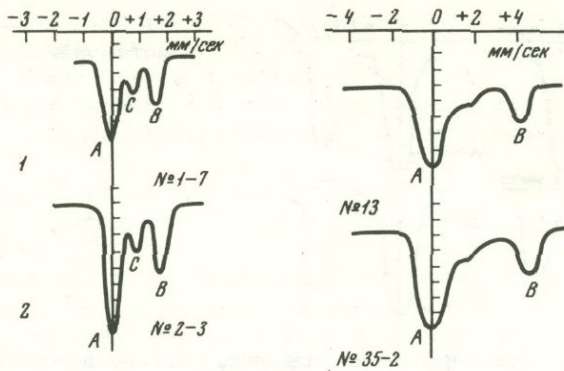


Рис. 3. γ -спектры флогопитов реки Алдан

Рис. 4. γ -спектры флогопитов "Слюдянка"

говорит о том, что с изменением валентности будет изменяться и плотность заряда в области ядра и ковалентные связи с удревнением минерала перейдут в ионные, что увеличит ионную проводимость минерала [1, 2, 10].

Для выяснения влияния естественного давления на сохранность радиогенного аргона и калия [8] нами были исследованы методом резонансной спектроскопии пять кернов метаморфического сланца, взятые из скважины Ин-Тамат (Республика Мали). Порода представлена по керну с глубины (1141-1170 м), плагиоклаз-биотит-кварцем. Порода метаморфическая, состоит из: кварца (40), биотита (30), плагиоклаза (5), кальцита (10), мусковита (5%). Текстура массивная, мелкозернистая гетеробластовая. Состав сланцев определяется степенью метаморфизма и составом первичным пород, из которых они возникли. Сланцы — обширная группа метаморфических пород разного состава, для которых характерна сланцеватая текстура. Сланцеватая текстура в метаморфических породах возникла в результате давления, испытываемого породой, и кристаллизации вещества [3].

В составе сланцев железосодержащими компонентами являются биотит и кальцит, в которых преобладающим будет двухвалентное состояние железа.

Наряду с масс-спектрометрическими измерениями абсолютного возраста были сняты и мессбауэровские спектры для этих образцов последовательно с увеличением глубины залегания.

Спектры метаморфических сланцев состоят из двух симметричных одинаковых пиков А и В, причем с увеличением глубины симметрия несколько нару-

Таблица 2

Результаты гамма-резонансных исследований флогопитов

Место взятия образца	Номер образца	Изомерный сдвиг, δ , мм/сек	Квадрупольное расщепление Δ , мм/сек
Алдан	1-7	$0,229 \pm 0,025$	$1,77 \pm 0,03$
"	2-3	$0,903 \pm 0,25$	$1,77 \pm 0,03$
Слюдянка	13	$2,513 \pm 0,25$	$4,76 \pm 0,03$
"	35-2	$2,56 \pm 0,025$	$4,66 \pm 0,03$

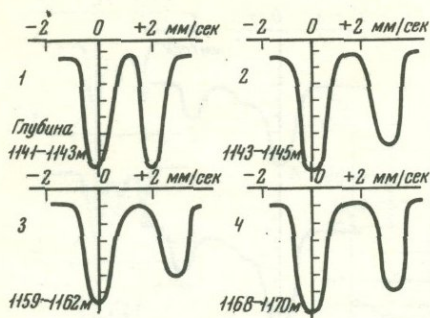


Рис. 5. γ -спектры сланцев метаморфических

шается (рис. 5). Это нарушение, очевидно, вызвано деформированным состоянием железа в решетке минерала и его возрастом.

Нами были подсчитаны параметры — изомерный сдвиг — δ и квадрупольное расщепление — Δ (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что с увеличением глубины увеличивается возраст и уменьшается величина изомерного сдвига. Именно эта величина — δ разность квадратов волновых функций (иными словами, плотностей) электронов в области ядер — особенно интересна, ибо она характеризует структуру так называемых S электронных оболочек, участие S электронов в химических связях. Изомерный сдвиг дает информацию, которую нельзя получить никакими другими методами и является мерой плотности S электронов на ядре [1, 4, 20].

Изучая табл. 3, можно сказать, что в данном случае влияние глубины на мессбауэровские параметры незначительно. Глубина залегания сланцев небольшая (1141–1170 м), перепад давлений будет очень малым и едва будет сказываться на изомерном сдвиге образцов. Если при исследовании глауконитов и биотитов мы могли проследить прямую зависимость между возрастом минерала и величинами параметров δ и Δ , то в случае с метаморфическими сланцами, взятыми с глубины, зависимость между этим соотношением будет обратная для изомерного сдвига и прямая для квадрупольного. Плотность S электронов на ядре будет уменьшаться с увеличением глубины и возрастом минерала, градиент электрического поля, характеризующий свойства P и d электронных оболочек, незначительно увеличивается.

Возможность отдельного описания участка S, P, d и электронов в химических связях путем сопоставления изомерных сдвигов и квадрупольного расщепления — очень важное преимущество химической γ -резонансной спектроскопии [5].

Влияние термодинамических параметров (T и P) на физико-химические свойства исследуемого минерала и старение его, естественное и искусственное,

Таблица 3

Изменение величин изомерного сдвига и квадрупольного расщепления от возраста

Глубина залегания, м	Абсолютный возраст t, млн. лет	Изомерный сдвиг δ , мм/сек	Квадрупольное расщепление Δ , мм/сек
1141	105 ± 0,03	1,37 ± 0,02	1,708 ± 0,02
1143	375 ± 0,03	1,334 ± 0,02	2,398 ± 0,02
1143–1145	396 ± 0,03	1,314 ± 0,02	2,35 ± 0,02
1159–1162	505 ± 0,02	1,301 ± 0,02	2,36 ± 0,02
1168–1170	430 ± 0,03	1,297 ± 0,02	2,398 ± 0,02

можно регистрировать гамма-резонансной спектроскопией при комплексном исследовании кристаллов [1, 6].

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Мессбауэровские спектры, снятые с разновозрастных флогопитов и сланцев подтверждают наличие корреляции между параметрами δ , Δ и возрастом минерала t .
2. Гамма-спектры, снятые с термически обработанных минералов флогопита, показывают интенсивность начатых выделений структурной воды и радиогенного аргона при 600°C .
3. Расчет параметров δ и Δ показал наличие тонких структурных изменений в минерале при его термической обработке.
4. Давление на глубине (1141–1170 м) незначительно сказывается на структуре сланцев; найденная корреляция между δ и t относится к возрасту минерала, а не к давлению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анохина Л.К. Физические методы исследования влияния температуры и давления на сохранность радиогенного аргона. Автореф. канд. диссерт. Махачкала, 1969.
2. Амирханов Х.И., Анохина Л.К., Сардаров С.С. О зависимости эффекта Мессбауэров от возраста минералов. — Тезисы докладов на XVI Всес. сессии Комиссии по опр. абс. возраста геологических формаций. М., 1969.
3. Брэгг У., Гларингбуллг. Кристаллическая структура минералов, Изд-во "Мир", 1967.
4. Вертгейм Г. Эффект Мессбауэра, Изд-во "Мир", 1966.
5. Гольданский В.И. Исследования в области γ -резонансной спектроскопии. В кн.: "Успехи физич. наук", 1966, т. 89, вып. 3.
6. Горелик С.С., Лютин Л.М., Белов В.Ф. и др. Исследование старения меди методами рентгеновской спектроскопии и ядерного гамма-резонанса. — Изв. высш. учебн. завед., 1970, № 9.
7. Марфунин А.С. Оптическая и мессбауэровская спектроскопия в породообразующих силикатах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 10.
8. Сардаров С.С., Анохин Л.К. Влияние глубины на сохранность радиогенного аргона в глауконитах. Сб. научных сообщений (по естеств. и техн. наукам). Даг. Гос. ун-т, Махачкала, 1968.
9. Физика минералов. Сб. статей. Изд-во "Мир", 1964.
10. Экспериментальная техника эффекта Мессбауэра, Изд-во "Мир", 1967.

СТЕПЕНЬ ПРИГОДНОСТИ ГЛАУКОНИТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА K/Ar МЕТОДОМ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Глаукониты — минералы типа гидрослюдов, температура образования которых не превосходит температурных условий седиментогенеза и диагенеза осадков [5]. При использовании глауконитов для определения абсолютного возраста K/Ar методом [3] известны случаи, когда образцы фиксируют более молодой возраст вследствие потери аргона в кристаллической решетке минерала.

Поскольку глаукониты — железосодержащие минералы, появляется возможность проследить изменения, происходящие в их структуре при нагревании методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии, а также сравнить параметры мессбауэровских спектров глауконитов, показывающих достоверный и измененный по сравнению с геологическим возраст.

К настоящему времени получены термограммы и спектры поглощения ИК-излучения глауконитов [6], которые указывают, что при нагревании происходит двухступенчатое обезвоживание минерала. Первая ступень (20–200°C) связывается с выходом из структуры глауконита имеющихся там молекул кристаллизационной или адсорбированной воды, вторая ступень — с выделением молекул воды, образовавшихся из гидроксильных групп. Выделение из структуры аргона связывается с разрушением гидроксильных групп, входящих в структуру минерала, и реакциями, изменяющими валентность железа [3].

Глаукониты, общая формула которых $(K, Na, Ca)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)(Si, Al, Ti)(O_{12-x}OH_x) \cdot nH_2O$, содержат железо как в трехвалентном так и в двухвалентном состоянии [7]. Ионы железа находятся в центре кислородных октаэдров, часть ионов кислорода в которых замещена на OH-группы. По способу замещения различаются два типа кислородных октаэдров а и б. В позиции а два иона гидроксила расположены на противоположенных вершинах октаэдра, а в позиции б — на смежных. Мессбауэровские спектры глауконитов исследованы в работах [1, 2, 8]. В спектрах идентифицировано два квадрупольных дублета, соответствующие ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрической координации. Отдельно дублеты, соответствующие позициям а и б не разрешены [8]. В работе [1] показано, что в пределах ошибок измерений параметры мессбауэровских спектров глауконитов совпадают для разновозрастных минералов.

Нами проведено измерение мессбауэровских спектров 18 образцов глауконитов в широком диапазоне возраста от современного до ниже-рифейского. Кроме того, исследовалась зависимость параметров мессбауэровских спектров для неизмененного глауконита из Маарду (ЭССР) от температуры прокалывания минерала на воздухе и в вакууме в интервале температур 200–600°C.

Измерения проводились при комнатной температуре с источниками Co^{57} в матрице Pd и Cr на временном мессбауэровском спектре с последующей обработкой спектров на БЭСМ-3м и БЭСМ-4.

Мессбауэровские спектры неизмененных образцов приведены на рис. 1–4. На рис. 1 изображен спектр глауконита из современных морских осадков побережья Чили (образец 252/68). Спектр представляет собой квадрупольный дублет, параметры которого — химический сдвиг X.C. (относительно нержавеющей стали), равный 0,44 мм/сек, и квадрупольное расщепление K.P., равное

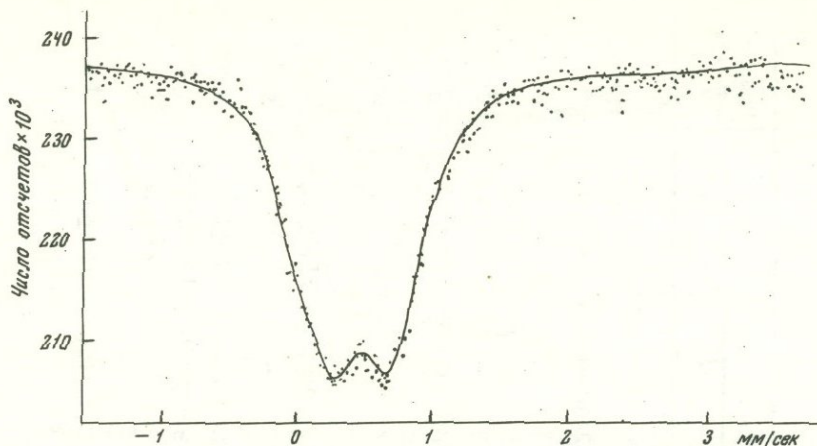


Рис. 1. Мессбауэровский спектр неизмененного глауконита из морских осадков побережья Чили (образец 252/68)

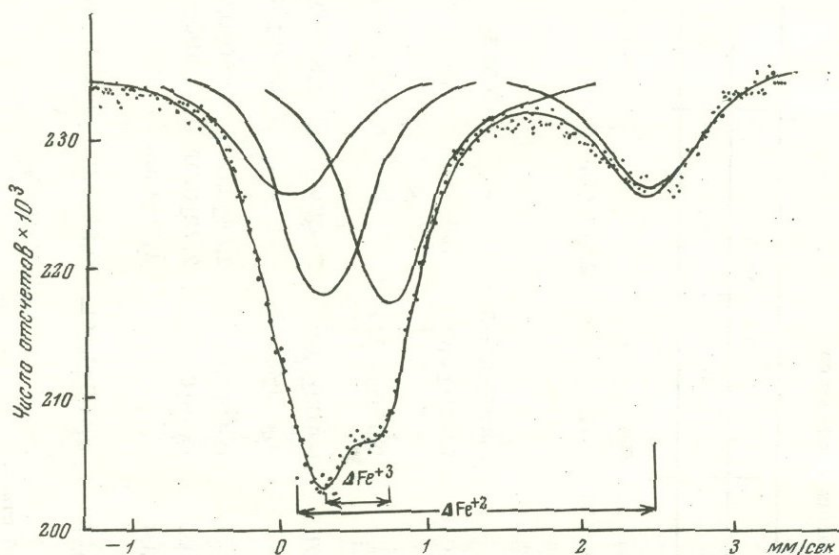


Рис. 2. Мессбауэровский спектр неизменности глауконита из окрестностей реки Кодор в Абхазии

0,435 мм/сек, характерны для трехвалентного железа в октаэдрическом положении [6]. Линий, соответствующих Fe^{2+} с точностью до 2 абсолютных % в этом образце не обнаружено. Ширина левого пика $\Gamma_{л} = 0,638$ мм/сек, больше, чем правого, $\Gamma_{пр} = 0,563$ мм/сек, что обусловлено наличием двух неразрешенных дублетов.

На рис. 2 показан мессбауэровский спектр глауконита эоценового возраста из окрестностей реки Кодор. Спектр представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, один из которых с большей интенсивностью соответствует Fe^{3+} (К.Р. = 0,421; Х.С. = 0,461), а другой дублет с К.Р. = 2,400, и Х.С. = 1,28 — Fe^{2+} .

Параметры мессбауэровских спектров измеренных глауконитов, показывающих достоверный возраст, приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что количество Fe^{2+} никаким образом не коррелирует с возрастом минерала и связано только с окислительно-восстановительными условиями его образования.

Таблица 1

Параметры мессбауэровских спектров неизмененных глауконитов

Образец, место взятия	Х.С., мм/сек *		К.Р., мм/сек		Г, мм/сек		$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}}, \%$	Возраст, млн. лет
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺		
252/68, Тихий океан, побережье Чили	0,44±0,01	-	0,435±0,001	-	0,54±0,01	-	-	0,1
Река Кодор	0,461±0,01	1,280±0,001	0,421±0,001	2,400±0,002	0,57±0,002	0,786±0,006	43,0±0,5	53
2603, Река Большая Лаба, Северный Кавказ	0,450±0,01	-	0,427±0,005	-	0,515±0,002	-	-	100
Курско-Белогородский р-н	0,455±0,002	1,00±0,01	0,426±0,002	2,08±0,01	0,578±0,002	0,265±0,008	7,5±0,5	365
Маарду (ЭССР)	0,435±0,004	-	0,436±0,004	-	0,526±0,005	-	-	470
188, Восточная Сибирь, р. Белая	0,476±0,010	1,27±0,01	0,402±0,006	2,765±0,002	0,507±0,008	0,409±0,006	55,0±1,6	670
3339, Сердобск, скв. 2-р	0,478±0,002	-	0,416±0,005	-	0,526±0,003	-	-	835
863, Оленек, Сибирь	0,49±0,01	1,13±0,01	0,40±0,01	2,38±0,01	0,50±0,01	0,45±0,01	19±1	1000
1097/2, Улукан, Оленек, Сибирь		1,30±0,02	0,39±0,01	2,72±0,02	0,495±0,001	0,48±0,02	12,5±0,2	1290
	0,49±0,01	1,13±0,04		1,79±0,03			12,4±0,2	
32/62 Оленек, Сибирь	0,48±0,001	1,21±0,01	0,405±0,002	2,62±0,01	0,49±0,01	0,56±0,01	22,1±0,5	1400

* Здесь и далее Х.С. относительно нержавеющей стали.

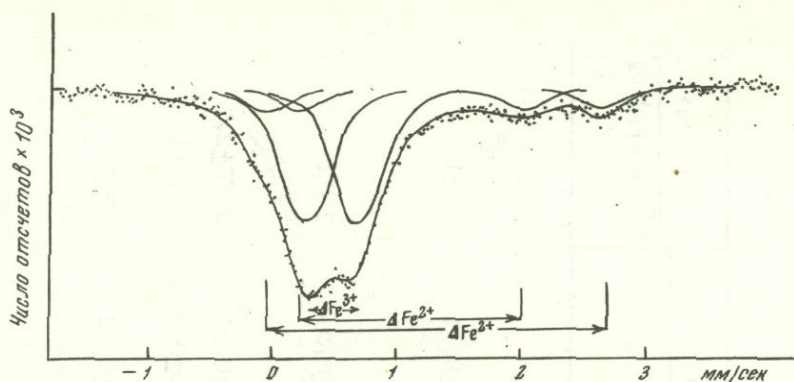


Рис. 3. Мессбауэровский спектр неизмененного глауконита Оленекского под-
нятия Восточной Сибири (образец 1097/2).

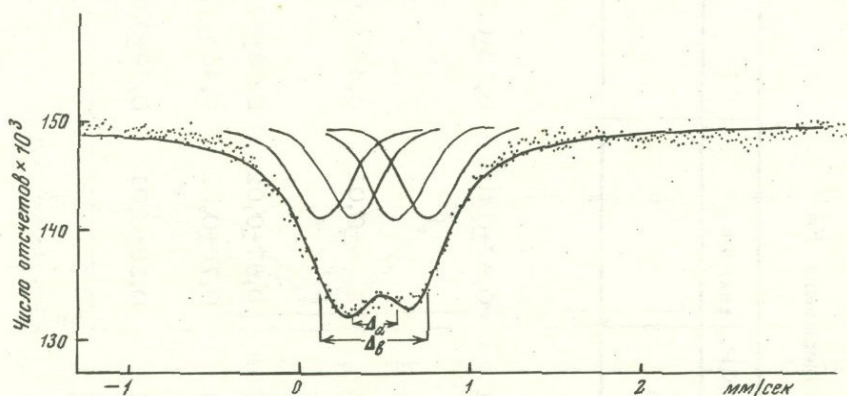


Рис. 4. Мессбауэровский спектр неизмененного глауконита из Маарду (ЭССР)

В спектре образца 1097/2 (рис. 3) обнаружено два квадрупольных дублета, соответствующие двум положениям Fe^{2+} в решетке минерала. Величины квадрупольных расщеплений составляют 2,72 и 1,79 мм/сек, химические сдвиги 1,30 и 1,13. В работе [8] указывается, что при преобладании Fe^{3+} в октаэдрическом положении квадрупольное расщепление Fe^{2+} уменьшается, т.е. в позиции с меньшим К.Р. преобладает Fe^{3+} . Небольшая величина $X.C. = 1,13$ в этом октаэдре может быть обусловлена быстрым электронным обменом между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} [4].

Для образцов, в спектрах которых отсутствуют линии квадрупольного дублета, принадлежащего Fe^{2+} , была сделана попытка разложения спектров на два квадрупольных дублета, соответствующих двум позициям Fe^{3+} в октаэдрах а и б. Разложение спектров велось при условии равенства ширины линий, принадлежащих одному дублету. При этом способе разложения величины X^2 уменьшились на 20–50%. Результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что распределение железа по двум октаэдрам меняется от образца к образцу. Из работы [6] известно, что в глауконитах содержание групп ОН различно для различных образцов и в глауконите из Маарду наиболее близко к стехиометрическому (1,87). В этом случае количество октаэдров типа а и б приблизительно одинаково (рис. 4). В случае недостатка ОН-групп появляются октаэдры третьего типа и линии уширяются (см. табл. 2). Меньшее квадрупольное

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров глауконитов, не содержащих Fe^{2+}

Образец, место взятия	Х.С., мм/сек		К.Р., мм/сек		Г, мм/сек		$Fe^{3+} (a)$ $\frac{Fe^{3+}(a)+Fe^{3+}(b)}{Fe^{3+}(a)+Fe^{3+}(b)}, \%$
	а	б	а	б	а	б	
252/63, Тихий океан, побережье Чили	0,42±0,901	0,44±0,01	0,43±0,01	0,87±0,01	0,53±0,01	0,31±0,01	94±1
2603, р. Большая Лаба, Север- ный Кавказ	0,40±0,01	0,41±0,01	0,36±0,01	0,74±0,01	0,45±0,01	0,46±0,01	76±1
Ленинские горы сильно- измененный	0,476±0,003	0,50±0,02	0,519±0,003	0,97±0,02	0,38±0,01	0,48±0,01	27,6±2,0
Маарду (ЭССР)	0,42±0,01	0,42±0,01	0,27±0,01	0,70±0,02	0,404±0,013	0,376±0,025	51,4±1
3339, Сердобск	0,44±0,01	0,44±0,01	0,23±0,01	0,23±0,01	0,59±0,02	0,50±0,02	59±1

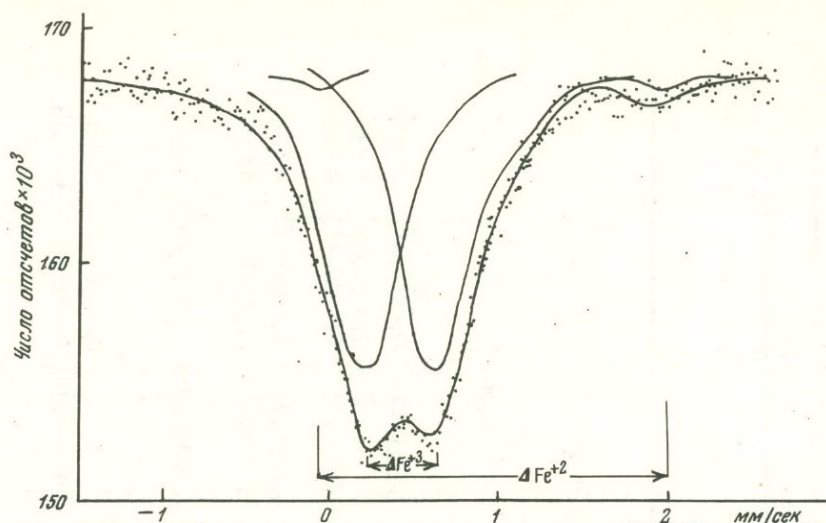


Рис. 5. Мессбауэровский спектр относительно малоизмененного глауконита из Кара-Тай

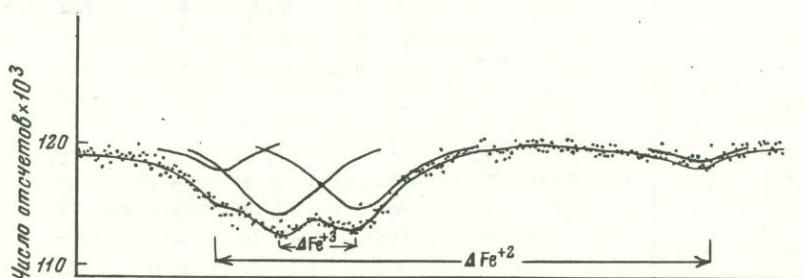


Рис. 6. Мессбауэровский спектр относительно сильноизмененного глауконита из Шпицбергена (образец 19/7)

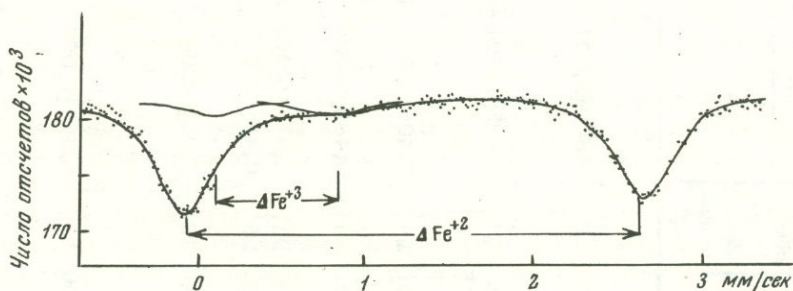


Рис. 7. Мессбауэровский спектр сильноизмененного глауконита Туруханского поднятия Сибири (образец 133)

польное расщепление, по-видимому, соответствует позиции а [4]. Отсюда следует, что в случае недостатка груни ОН октаэдры, содержащие в своих вершинах одни ионы кислорода, имеют малое К.Р. и регистрируются совместно с октаэдрами а. Ширина линии больше для октаэдра а (см. табл. 2).

В табл. 3 представлены результаты измерения параметров мессбауэровских спектров глауконитов, показывающих измененный К/Аг возраст. На рис. 5 приведен спектр малоизмененного глауконита из Кара-Тай, на рис. 6 – спектр

Таблица 3

Параметры мессбауэровских спектров измененных глауконитов

Образец, место взятия	Возраст, млн. лет		Сте- пень изме- нения возра- ста, %	X.C., мм/сек		K.P., мм/сек		Г, мм/сек		$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}}, \%$
	геологиче- ский	по мине- ралу		Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Ленинские горы, слабо- измененный	130	93	29	0,509±0,001	-	0,554±0,002	-	0,56±0,02	-	-
Ленинские горы, сильно измененный	130	63	51	0,475±0,001	-	0,594±0,001	-	0,475±0,001	-	-
80, село Кид- рясово, Южный Урал	480-460	395	14	0,496±0,001	1,28±0,01	0,462±0,008	2,715±0,005	0,58±0,01	0,43±0,01	36±0,7
Кунда (ЭССР)	570-550	475	14	0,488±0,004	1,30±0,02 1,26±0,06	0,44±0,02	2,80±0,002 2,13±0,02	0,57±0,01	2,36±0,02 0,74±0,04	9,4±1,2 8,2±1,2
19-7, Шпицберген	570±550	425	21	0,516±0,005	1,28±0,01	0,560±0,05	2,80±0,01	0,60±0,01	0,44±0,01	21,3±0,5
Кара-Тау, 9	570-550	480	15	0,45±0,02	0,99±0,03	0,45±0,02	2,10±0,03	0,59±0,01	0,31±0,01	4,5±0,5
133, Нижняя Тунгуска	-1250-1200	900	25	0,48±0,06	1,260±0,005	0,80±0,06	2,696±0,004	0,693±0,005	0,425±0,005	32±1
1820, Учуро-Майский район, Восточ- ная Сибирь	1900	1700	11		1,28±0,04 1,19±0,04		2,89±0,05 2,08±0,04		0,36±0,05 0,45±0,05	7,9±1 12,5±0,7

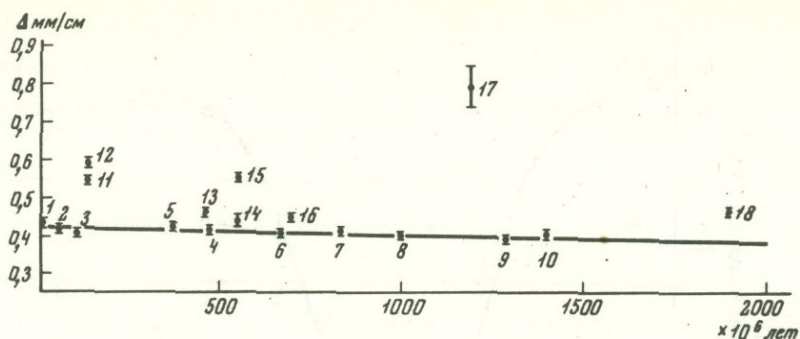


Рис. 8. Квадрупольное расщепление (К.Р.) в зависимости от возраста глауконита. Номера соответствуют образцам в табл. I и II

относительно сильноизмененного глауконита из Шпицбергена и на рис. 7 спектр глауконита, претерпевшего большие изменения (Туруханское поднятие Сибири, образец 133). При сравнении параметров спектров неизмененных и измененных глауконитов (табл. 1 и 3) привлекает внимание увеличение квадрупольного расщепления и ширины линии в измененных образцах. Если нанести значения К.Р. на график в зависимости от возраста минерала, то выявляется следующая закономерность (рис. 8): все значения К.Р. для неизмененных глауконитов лежат практически на одной прямой, незначительный наклон которой свидетельствует о небольшом уменьшении К.Р. по мере увеличения возраста минерала (от 0,44 до 0,40 мм/сек). Подобную зависимость наблюдали авторы работы [2] для флогопитов. Квадрупольные расщепления для глауконитов, показывающих измененный возраст, лежат выше прямой, так как их К.Р. $\geq 0,44$ мм/сек. Этот факт указывает на структурные нарушения в решетках этих минералов, так как для Fe^{3+} увеличение К.Р. однозначно свидетельствует об увеличении искажений кислородных октаэдров. Полученная зависимость может быть применена для диагностики пригодности минерала для абсолютной геохронологии.

Для более полного выяснения механизма, приводящего к изменениям в структуре минералов, нами проведены измерения мессбауэровских спектров глауконита из Маарду (ЭССР), прогретого на воздухе и в условиях вакуума в интервале температур 200–600°C.

Полученные мессбауэровские спектры для глауконита, прогретого до 300 и 600°C на воздухе изображены на рис. 9 и 10. Из рисунков видно, что при повышении температуры отжига расстояние между пиками значительно увеличивается. Слаборазрешенный дублет переходит в хорошо разрешенный. В табл. 4 и 5 приведены параметры мессбауэровских спектров глауконита из Маарду, нагретых до разной температуры. Спектры раскладывались на один (табл. 4) и на два квадрупольных дублета при условии приравнивания ширины пиков каждого дублета (табл. 5). На рис. 11 изображена температурная зависимость параметров мессбауэровских спектров К.Р., X.C. и Γ , из которой видно, что от 0 до 200°C изменений в структуре минерала практически не происходит. Начиная от 30 до 500°C величины К.Р. резко возрастают, что свидетельствует о сильном увеличении искажений кислородных октаэдров; после 500°C значение К.Р. падает.

Величины X.C. и Γ также уменьшаются к 600°C, пройдя через максимум при 400°C. При прокаливании в вакууме происходят те же изменения, что и на воздухе, но только начинаются они при несколько меньшей температуре, что качественно согласуется с результатами исследования глауконитов методом ИК-спектроскопии [6]. Максимум Γ при 400°C говорит о наибольшей неоднородности окружения Fe^{3+} в решетке при этой температуре, а дальнейшее

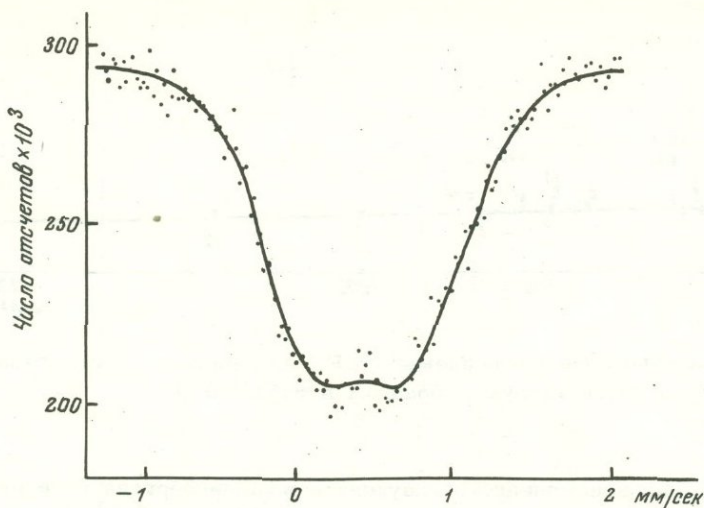


Рис. 9. Мессбауэровский спектр глауконита из Маарду (ЭССР), прогретого до 300°C на воздухе

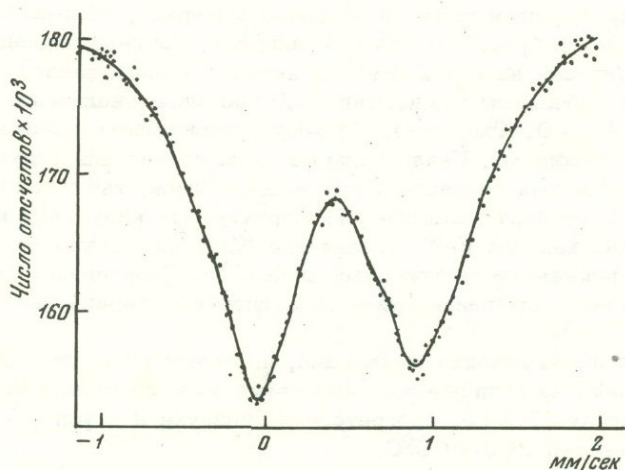


Рис. 10. Мессбауэровский спектр глауконита из Маарду (ЭССР), прогретого до 600°C

уменьшение Γ свидетельствует, по-видимому, об упорядочении структуры, которое происходит после потери кристаллической решеткой воды, образовавшейся из групп OH . Ход температурной зависимости для X.C. указывает на увеличение ионности связи $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$ по мере увеличения температуры до 400°C, что может быть связано с увеличением расстояния $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$. При упорядочении структуры окружение Fe^{3+} становится более однородным и расстояния $\text{Fe} - \text{O}$ уменьшаются.

Несмотря на трудность разложения спектров на два дублета, принадлежащих позициями а и б из-за большой неоднородности структуры, можно отметить тенденцию к уменьшению количества Fe^{3+} в позиции б по мере увеличения температуры прокаливании (табл. 5). Этот факт можно объяснить тем, что количество октаэдров типа б уменьшается по мере образования H_2O , а образующиеся полиэдры по типу симметрии кристаллического поля ближе к октаэдрам а и регистрируются совместно.

Таблица 4

Параметры мессбауэровских спектров глауконита Маарду при различных температурах отжига

$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Условия отжига	$\chi_{\text{C.}}, \text{мм/сек}$ δ	$K_{\text{P.}}, \text{мм/сек}$ Δ	$\Gamma, \text{мм/сек}$
0		$0,435 \pm 0,004$	$0,416 \pm 0,004$	$0,541 \pm 0,005$
200	На воздухе	$0,475 \pm 0,004$	$0,456 \pm 0,004$	$0,561 \pm 0,005$
200	Вакуум	$0,455 \pm 0,005$	$0,435 \pm 0,006$	$0,570 \pm 0,007$
300	На воздухе	$0,483 \pm 0,006$	$0,622 \pm 0,006$	$0,807 \pm 0,008$
300	Вакуум	$0,494 \pm 0,003$	$0,685 \pm 0,003$	$0,788 \pm 0,004$
400	То же	$0,518 \pm 0,010$	$1,070 \pm 0,001$	$0,828 \pm 0,001$
500	На воздухе	$0,508 \pm 0,002$	$1,195 \pm 0,0015$	$0,736 \pm 0,002$
600	То же	$0,468 \pm 0,002$	$0,982 \pm 0,001$	$0,525 \pm 0,002$

Рис. 11. Температурная зависимость параметров мессбауэровских спектров

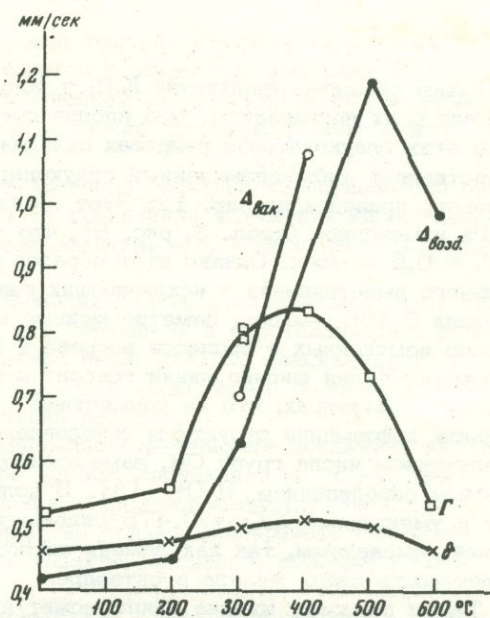


Рис. 12. Мессбауэровский спектр сильноизмененного глауконита. Ленинские горы (Москва)

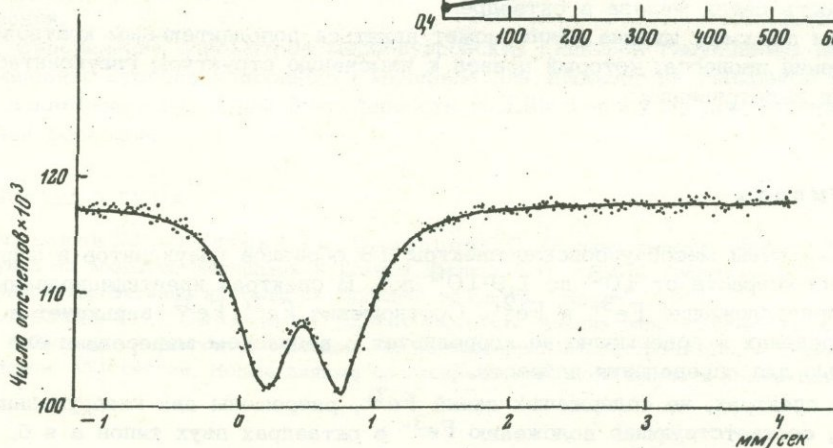


Таблица 5

Температурная зависимость параметров мессбауэровских спектров

Т _{нагр.} °С	Х.С., мм/сек		К.Р., мм/сек
	б	а	б
0 (не гретый)	0,20±0,013	0,35±0,01	0,70±0,02
200 (на воздухе)	0,415±0,020	0,401±0,02	0,695±0,010
300 (на воздухе)	0,530±0,02	0,486±0,02	1,150±0,015
300 (вакуум)	0,557±0,01	0,496±0,006	1,120±0,010
400 (вакуум)	0,442±0,15 0,430±0,008	0,457±0,006 0,454±0,003	1,381±0,013 1,567±0,007
500 (на воздухе)	0,49±0,01	0,503±0,003	1,86±0,01
600 (на воздухе)	0,384±0,010	0,426±0,003	1,375±0,008

Таким образом, увеличение К.Р. у основной части измененных образцов связано с их нагреванием. Это вполне согласуется с геологическим положением этих глауконитов в разрезах складчатых зон земной коры. Исключение представляет сильноизмененный глауконит с Ленинских гор (Москва), спектр которого приведен на рис. 12. Этот образец дает сильноизмененный возраст (51% изменения) (табл. 3, рис. 8), что подтверждается большой величиной К.Р. = 0,6 мм/сек. Однако этот образец находился на поверхности в условиях сильного выветривания и исключаящих какой-либо нагрев. Ширина линии этого образца 0,465 мм/сек, заметно меньше ширины линии, характерной для образцов измененных в процессе нагрева и даже неизмененных образцов того же возраста. Малая ширина линии говорит о более однородном окружении ионов железа в октаэдрах, что не совместимо с нагревом образца. Следовательно, сильная деформация структуры обусловлена другими процессами, в частности, увеличением числа групп ОН, замещающих кислород в октаэдрах, что показано прямым определением H_2O^+ [3]. В пользу последнего предположения говорит и уменьшение Х.С. = 0,475 сильноизмененного образца по сравнению с менее измененным, так как замена кислорода на группы ОН увеличивает ковалентность связи железа в октаэдре.

Таким образом, ширина линии может являться дополнительным критерием определения процесса, который привел к изменению структуры глауконита: нагрев или выветривание.

Выводы

1. Измерены мессбауэровские спектры 18 образцов глауконитов в широком диапазоне возраста от 10^5 до $1,9 \cdot 10^9$ лет. В спектрах идентифицированы линии, принадлежащие Fe^{3+} и Fe^{2+} . Соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} варьирует в широких пределах и совершенно не коррелирует с возрастом минерала и его пригодностью для определения возраста.

2. В спектрах, не содержащих линий Fe^{2+} , разрешены два квадрупольных дублета, соответствующие положению Fe^{3+} в октаэдрах двух типов а и б.

образцов неизмененного глауконита Маарду

К.Р., мм/сек	Г _r , мм/сек		Отношение $\frac{a}{a+b}$, %
	а	б	
0,272±0,013	0,404±0,013	0,376±0,025	51,4±1,0
0,238±0,020	0,423±0,006		51,0±1,0
0,437±0,015	0,421±0,022	0,563±0,022	70,8±2,0
0,455±0,012	0,445±0,015	0,561±0,015	64,7±2,3
0,761±0,007	0,723±0,12	0,580±0,006	49,0±2,0
0,819±0,0025	0,626		65,6±0,8
1,070±0,003	0,535±0,015	0,598±0,003	79,4±0,5
0,830±0,005	0,422±0,003		66,0±0,4

3. Все неизмененные глаукониты имеют близкие величины квадрупольных расщеплений, значения которых уменьшаются с возрастом минерала от 0,44 до 0,40 мм/сек. Для использования полученной зависимости в целях определения абсолютного возраста необходимо введение поправок на химический состав минерала.

4. Измененные глаукониты дают увеличенное значение квадрупольного расщепления $\geq 0,44$ мм/сек, что говорит об увеличении искажений кислородных октаэдров и деформации кристаллической решетки, что, в свою очередь, ведет к потере аргона.

5. Изменения параметров мессбауэровских спектров в зависимости от температуры отжига образца показывает, что нарушения в кристаллической решетке глауконита начинаются при температуре выше 200°C, максимальной деформации решетка достигает при 400°C, а при дальнейшем увеличении температуры до 600°C происходит упорядочение решетки.

6. Увеличение квадрупольного расщепления в результате искажения кислородных октаэдров, приводящее к потере аргона, происходит не только при нагреве минерала, но и при его окислении в процессе выветривания, т.е. мессбауэровская спектроскопия позволяет не только фиксировать изменения структуры глауконита, но и установить характер процесса, вызвавшего эти изменения.

7. Определение параметров мессбауэровских спектров глауконитов позволяет оценить степень пригодности минерала для абсолютной геохронологии.

В заключение выражаем благодарность В.Д.Швагеру за помощь при измерении образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амирханов Х.И., Анохина Л.К., Сардаров С.С. О зависимости эффекта Мессбауэра от возраста минералов. - Тезисы доклада XVI сессии; Геологордиологическая интерпретация нисходящих значений возраста. "Наука", 1969.
2. Амирханов Х.И., Сардаров С.С., Анохина Л.К. Анализ эндотермических эффектов в биотитах и флогопитах методом гамма-резонансной спектроскопии. - Тезисы докладов XVII сессии. Новые данные по геохронологической шкале в абсолютном

- летоисчисления, датирование тектоно-магматических циклов процессов рудообразования и вопросы интерпретации цифр. "Наука", 1971.
3. Казаков Г.А. Исследование пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста осадочных пород. Автореф. дисс. М., 1963.
 4. Кураш В.В., Гольданский В.И., Малышева Т.В., Урусов В.С., Кузнецов Л.М., Московкина Л.А. Исследование твердых растворов $MgC-Fe_{1-x}O$ с помощью эффекта Мессбауэра. - Изв. АН СССР, серия неорган. материалы, VII, 1971, №9.
 5. Поллак Х., Костер М., Алилинис С. Эффект Мессбауэра в биотитах. - В кн. "Физика минералов". "Мир", 1964.
 6. Соколова Е.П. Глиноземистые аналоги глауконита. - В кн.: "Рентгенография минерального сырья". Госгеолтехиздат, 1962, №2.
 7. Юхневич Г.В., Казаков Г.А., Карякин А.В. Формы водородных соединений кислорода в глауконите и их связь с выделением аргона из кристаллической решетки при нагреве. - В кн. "Проблемы геохимии". "Наука", 1965.
 8. Vancroft G.M., Maddock A.G., Burns R.G. Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy-I. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, 31, N 11.
 9. Taylor G.L., Ruotsala A.P., Kuling R.O. Clays and Clay Minerals, 1968, 16, N 5.

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИИ АРГОНА, ДЕГИДРАТАЦИИ И ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛАХ

Среди различных проблем, стоящих в настоящее время перед геохронологией, особенно важной является проблема миграции радиоактивных и радиогенных элементов в сложных условиях залегания горных пород. Сведения о миграционных свойствах элементов, их диффузионных и энергетических параметрах можно получить лабораторными методами исследования, весьма приближенно моделируя реальные геохимические процессы. Актуальность таких экспериментов диктуется не только применением изотопных методов датирования горных пород и минералов, но и необходимостью решения ряда геологических вопросов, касающихся процессов метаморфизма и рудообразования.

С каждым годом все больше данных поступает о кинетике выделения благородных газов и миграции материнских радиоактивных элементов. Значительно менее изучены процессы дегидратации и окисления железа в калийсодержащих минералах. Дать энергетическую оценку этих процессов в таких минералах как биотит и железосодержащие амфиболы затруднительно, так как эти процессы при тепловой обработке минералов идут одновременно и взаимосвязано. В ИГФМ АН УССР были проведены исследования кинетики и механизма диффузии аргона, дегидратации и окисления железа в роговой обманке, биотите и гидрослюде. Применение ступенчатого изохронного метода отжига минералов позволило графическим способом вычислить энергию активации диффузии аргона и энергетические параметры процессов дегидратации и окисления железа. Отжиг минералов проводился в токе азота (или аргона) с целью исключения окисления железа кислородом атмосферы. Для интерпретации кинетики выделения аргона привлекалась теория классической диффузии: поведение аргона описывалось приближенными уравнениями Фика для диффузии из шара в случае роговой обманки и диффузии из пластины в случае слюд [1]. Энергия активации диффузии рассчитывалась по тангенсу наклона линейной зависимости $\lg D/a^2$ от температуры. Величина D/a^2 для каждого прогрева вычислялась из известной зависимости критерия Фурье от температуры $F_0 Dt/a^2$. На рис. 1 показана линейная зависимость логарифма D/a^2 от температуры в исследованных образцах. В табл. 1 приведены величины энергии активации аргона в роговой обманке, циннвальдите, биотите и гидрослюде. Для двух образцов роговой обманки получена энергия активации диффузии аргона 43–55 ккал/моль; для циннвальдита она равна 43 ккал/моль, а для двух образцов биотита – 22–30 ккал/моль. Полученные нами значения энергии хорошо согласуются с данными, приведенными в отечественной и зарубежной литературе для слюд и роговых обманок [2, 4, 9, 10, 11]. Для гидробиотита получены две величины энергии активации аргона: 21 ккал/моль на участке 300°–500°С и 8 ккал/моль в интервале 500–1000°С. Величина 21 ккал/моль характеризует диффузию аргона в структурно неизменном минерале.

Выделение аргона происходит одновременно с удалением основной массы межпакетной воды. Участок с величиной энергии 8 ккал/моль отвечает диффузии (скорее десорбции) аргона в новой минеральной фазе. Об изменениях в решетке гидрослюды свидетельствуют данные физико-химических исследований, в первую очередь, рентгенограммы [2, 8]. Снятые при 400–500°С рентгенограммы показывают быструю дегидратацию минерала и появление линий новой структуры.

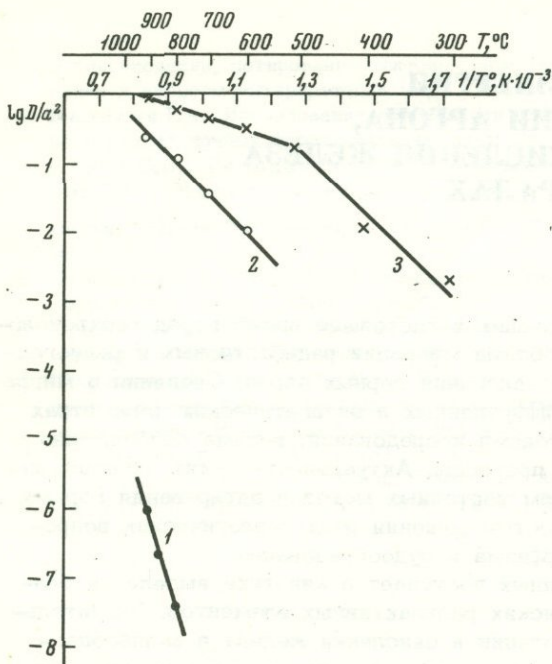


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии аргона от температуры

1 - роговая обманка;
2 - биотит; 3 - гидрослюда

Процессы дегидратации и окисления железа анализировались на основе теории абсолютных скоростей. Константа скорости реакции рассчитывалась по приращению критерия Фурье по методике, изложенной в работе [3]. За количество выделившейся воды принималась потеря веса минералом при прогреве в инертной среде. На рис. 2 в координатах графика Аррениуса $\lg K - 1/T$ представлена зависимость константы скорости реакции дегидратации от

температуры в роговой обманке, биотите и гидрослуде. В табл. 1 приведены значения энергии активации дегидратации для этих трех исследованных минералов. Для двух роговых обманок величина E составляет 26–32 ккал/моль (величина 30 ккал/моль получена А. Лапидесом для дегидратации рибекита [6]). В биотитах энергия активации дегидратации на участке 600–1000°C равна 18–20 ккал/моль. Для гидробиотита наблюдается такая же зависимость величины K от температуры, как и при диффузии аргона: наличие перегиба прямой в интервале 450–500°C. Удаление межслоевой воды происходит с энергией активации 15 ккал/моль. Дегидратация новой минеральной фазы происходит с небольшой энергией активации – 5 ккал/моль.

Процесс окисления железа в минералах рассматривался как химическая реакция первого порядка: $K = f(\ln Q)Q$. На рис. 3 графически представлена зависимость логарифма константы скорости окисления железа от температуры в разных минералах. Для роговой обманки и биотита получены очень близкие

Таблица 1

Энергия активации диффузии аргона, дегидратации и окисления железа в минералах

Минерал	Энергия, ккал/моль		
	диффузии аргона	дегидратации	окисления железа
Роговая обманка	43–55	26–30	15
Циннвальдит	43	-	-
Биотит	22–30	18–20	12
Гидробиотит	21 (300–500°C) 8 (300–1000°C)	15 (300–500°C) 5 (500–1000°C)	12 (300–400°C) 5 (400–700°C)

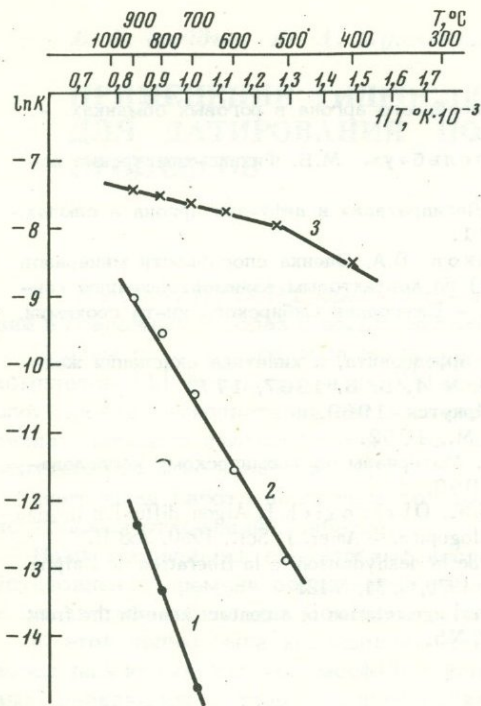


Рис. 2. Зависимость константы скорости дегидратации от температуры в минералах

1 - роговая обманка; 2 - биотит; 3 - гидрослюда

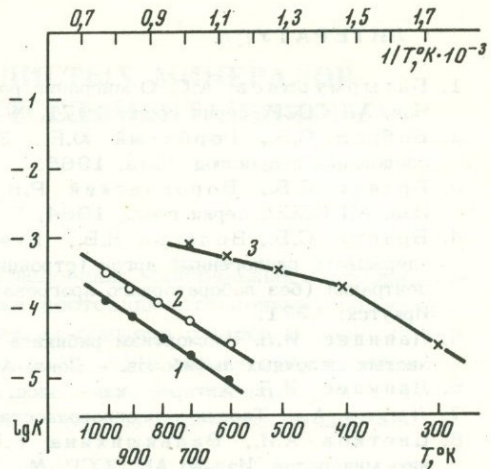


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от окисления железа от температуры

1 - роговая обманка;
2 - биотит; 3 - гидрослюда

значения величины энергии активации окисления - 15 и 12 ккал/моль соответственно.

Для энергии активации окисления железа в неизменном рибеките приведена в литературе величина 13,5 ккал/моль [5].

Окисление в гидробиотите протекает с разной энергией: 12 ккал/моль (интервал температур 300-450°C) и близко 5 ккал/моль (интервал 450-700°C).

Близость величин энергии активации окисления железа в слюдах и амфиболах позволяет предположить, что механизм этого процесса одинаков во всех водосодержащих минералах и не зависит от их структуры.

Следует отметить, что дегидратация и окисление железа в гидрослюде протекает идентично как в инертной среде, так и в атмосфере. Это объясняется тем, что окисление железа идет целиком за счет кислорода воды. Окисление полностью заканчивается при 700°C, в то время как роговой обманке и биотите при 1000°C окисленным оказывается только 50-60% железа.

Приведенные в данной статье результаты исследования процессов дегидратации и окисления железа в слюдах и роговых обманках представляют интерес для изучения влияния температуры на структуру минералов.

Величины энергии активации диффузии аргона, дегидратации и окисления железа в этих минералах могут быть использованы в геохимических построениях, касающихся процессов метаморфизма, рудообразования и общих вопросов миграции элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батырмурзаев А.С. О миграции радиогенного аргона в роговых обманках. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 2.
2. Бобров С.Б., Горбатый Ю.Е., Эпельбаум М.Б. Физико-химические исследования гидрослюд. Чита, 1965.
3. Брандт С.Б., Вороновский Р.Н. Дегидратация и диффузия аргона в слюдах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1964, № 11.
4. Брандт С.Б., Волкова Н.В., Утенков В.А. Оценка способности минералов удерживать радиогенный аргон (стронций) по контактовым взаимоотношениям концентраций (без лабораторного прогрева). - Ежегодник Сибирского ин-та геохимии. Иркутск, 1971.
5. Лapidес И.Л. Изоморфизм рибикита и арфедсонита, и кинетика окисления железистых щелочных амфиболов. - Докл. АН, № 4, 5, 6, 1967, 177.
6. Лapidес И.Л. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1969.
7. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М., 1952.
8. Цветков А.И., Вальяшихина Е.П. Материалы по термическому исследованию минералов. Изд-во АН СССР, М., 1956.
9. Evernden J.F., Curtis G.H., Kistler R.W., Obradovich J. Argon diffusion in glaucophane, microcline, sanadine, leucite and phlogopite. - Amer. J. Sci., 1960, 258 B.
10. Zimmermann J.L. Contribution à l'étude de la déshydratation et la libération de l'argon des micas. - Geochim. et Cosmochim. acta, 1970, v. 34, N 12.
11. Hart S.R. The petrology and isotopic-mineral age relation of a contact zone in the front range, Colorado. - Journ. Geol., 1964, v. 72, N 5.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОСЛЮДИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В ИГФМ АН УССР продолжают исследования минеральных новообразований в осадочных породах с целью датировки постседиментационных процессов.

Первый опыт такого рода исследований на примере отложений вендского комплекса [1] был доложен на XVI сессии. На XVII сессии представлена геологическая интерпретация дат изотопного возраста, полученных для всего чехла западного склона Украинского щита в стратиграфическом диапазоне от верхнего рифея до палеозоя [2].

Настоящая работа посвящена той же проблеме на примере изучения каменноугольных отложений Донбасса.

Нами проводились специальные исследования, по изучению возможности установления времени образования различных минералов в глинистых сланцах и слюдястых песчаниках Донбасса различных ступеней их эпигенеза [3].

С этой целью были исследованы наиболее характерные разрезы глинистых пород различных зон метаморфизма углей: длиннопламенных, жирных, коксовых, спекающихся, тощих, полуантрацитовых и антрацитовых, а также роговики на контакте с шонкинитами. Исследования были проведены по образцам, отобраным из скв. Ц=153 Коммунарской ГРЭС.

Изучаемые образцы относятся к среднему карбону продуктивной толщи различных районов: Трудовского, Чистяковского, Торенского, Должанского, Мироновского, Селезняковского, и Нагольного кряжа.

Рассмотрим глинистые и глинисто-песчаные отложения из перечисленных зон развития углей. На образцах, отобранных из зон развития длиннопламенных, полуантрацитовых и антрацитовых углей, были проведены детальные физико-химические исследования. Результаты этих исследований приведены ниже.

ЗОНА РАЗВИТИЯ ЖИРНЫХ УГЛЕЙ

При изучении вторичных изменений вмещающих угли пород и, в частности, их глинистого материала, интересна стадия, переходная от газовых углей к жирным, так как здесь намечается зарождение таких вторичных минералов, как серицит, а также происходит процесс превращения глины в аргиллит.

Песчаники состоят на 65% из угловатых, коорродированных зерен кварца величиной от 0,1 до 0,5 мм и небольшого количества довольно сильно пелитизированных зерен кислого плагиоклаза; свежие зерна решетчатого микроклина составляют до 1%. В незначительном количестве наблюдаются чешуйки гидратизированного мусковита, буро-коричневого биотита и бледно-зеленого пеннина; литокластический материал представлен обломками кремнистой породы микрозернистого строения (7%), микрокварцита и кварцевых сланцев (6%); из акцессорных минералов встречаются единичные зерна апатита и очень редко циркона. Цемент, главным образом, типа выполнения пор и мелких пустот, местами базальный, представлен преимущественно глинистым веществом гидрослюдистого состава, по которому развивается вторичный серицит.

Глинистые сланцы здесь тонко- и микрослоистые, неразмокающие в воде (без механического воздействия) темно-серого и серовато-черного цвета с зеленоватым и коричневатобурным оттенком. Они сложены дисперсным и тонкочешуйчатым агрегатом глинистых минералов. В составе породы преобладают

гидрослюды, в меньшем количестве присутствует каолинит, встречаются также кварц, хлорит и карбонаты.

Микрозернистый сидерит рассеян в виде мелких изометричных зерен. Примесь сидерита в значительной степени повышает прочностные свойства глинистых сланцев. Угольный материал находится в виде разбросанного детрита.

Показатели преломления гидрослюдистых минералов (фракции 0,001 мм) в ориентированных агрегатах $N_p = 1,580-1,585$ и $N_g = 1,593 - 1,595$. Для этой стадии метаморфизма углей отмечается нормальная переработка глинистых минералов, которая заключается, с одной стороны, в бластезе первичного глинистого материала, представленного преимущественно гидрослюдами, а, с другой - в образовании вторичного серицита в объеме 5-7% ко всему объему первичного глинистого материала.

ЗОНА РАЗВИТИЯ КОКСОВЫХ УГЛЕЙ

Песчаники сложены главным образом углеватыми корродированными зернами кварца величиной 0,05 мм. В незначительном количестве встречаются очень свежие зерна кислого плагиоклаза, а также тонкие гидратизированные чешуйки мусковита (около 4%), немного буровато-коричневого биотита и бледно-зеленого хлорита (пеннина). Среди аксессуарных минералов присутствуют апатит, циркон, зеленый турмалин и бурый брукит.

Цемент типа выполнения пор, а также контактовый, представлен в основном глинистым материалом, который в значительной степени (на 23-25%) переработан во вторичный серицит. Первичный глинистый материал по составу гидрослюдистый. В небольшом объеме (1%) в породе встречаются включения кальцита величиной до 0,1 мм и столько же углистых включений в виде тонких обугленных корешков растений.

Глинистые сланцы плотные, то неясно, то отчетливо слоистые, нередко слюдястые, окрашенные в зеленые или буровато-серые тона с коричневатыми оттенками. Породы на 90% сложены тонкочешуйчатым глинистым материалом, который представлен преимущественно чешуйками гидрослюд. В результате вторичных изменений породы приобретают совершенно новое строение с развитием чешуек гидрослюд величиной порядка уже сотых долей миллиметра. Здесь происходит достаточно интенсивная переработка первичной гидрослюды в серицит. Тщательные подсчеты под наибольшим увеличением микроскопа дают до 18% новообразований серицита, что очень близко к максимальным величинам для сланцев этой зоны. Местами вторичный серицит имеет все признаки перехода в мусковит. Показатели преломления глинистого вещества в ориентированных агрегатах: $N_g = 1,575$; $N_p = 1,586$.

ЗОНА РАЗВИТИЯ СПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ

Песчаники представляют собой мелкозернистую, окрашенную в желтовато-серый цвет породу. Преобладают зерна размером от 0,2 до 0,3 мм.

Главным компонентом является кварц (65-70%), в меньшем количестве присутствуют полевые шпаты, листочки биотита, изредка мусковита. Среди аксессуарных минералов встречаются циркон, гранат, магнетит.

Цемент в породе гидрослюдистого состава с примесью зерен кварца и полевых шпатов пелитовой размерности.

Глинистые сланцы этой зоны по сравнению с описанными выше представляют собой более плотные и крепкие породы, с пористостью от 0,5 до 3,7% и, как правило, в воде не размокают.

Обломочный материал этих сланцев представлен зернами кварца и полевого шпата, чешуйками терригенного мусковита и биотита, незначительным числом

зерен аксессуарных минералов того же состава, что и на предыдущих стадиях. Содержание глинистого материала в них достигает 8%. Наблюдается хорошая ориентировка чешуек глинистого материала.

Эти сланцы обогащены органическим веществом, обуславливающим темную окраску пород. Органическое вещество представлено бурыми обуглившимися обрывками бесструктурных продуктов, напоминающих битум.

По каолиниту — образуется вторичный серицит с ясными признаками бластеза. Серицит обладает сравнительно высоким двойным лучепреломлением (до 0,028), но более низким, чем у терригенного мусковита, где эта величина близка к 0,036.

ЗОНА РАЗВИТИЯ ТОШИХ УГЛЕЙ

Полимиктовые алевропесчаники. Структура алевритовая с контактно-поровым гидрослюдистым цементом. Кластический материал составляет 80% и контактно-поровый гидрослюдистый цемент 20%, который участками пропитан карбонатно-органическим веществом.

Порода сложена неокатанными и угловатыми зернами кварца величиной от 0,01 до 0,18 мм, мелкими пластинками и чешуйками гидробиотита и мусковита, сидерита. Первичный глинистый материал преимущественно гидрослюдистого состава оказался полностью переработанным процессом бластеза, а также превращен в серицит, который, в свою очередь, имеет все признаки перехода в мусковит. В значительной степени в листочков вторичного серицита, переходящего в мусковит, повышена сила двойного лучепреломления (до 0,018).

Глинистые сланцы районов развития тоших углей представляют собой плотные и крепкие породы. Текстура тонко- и микрослоистая, породы легко раскальваются на тонкие плитки с неровной поверхностью.

Главную массу породы (87%) составляет преимущественно тонко- и дисперсно-чешуйчатый агрегат глинистых минералов с высоким показателем преломления. Показатели преломления ($N_g=1,600$; $N_p=1,575$) свидетельствуют о принадлежности глинистого минерала к гидрослюдам.

Глинистый материал в сланцах претерпел весьма значительные изменения, но более слабые, чем в песчаниках с поровым глинистым цементом.

Первичный глинистый материал претерпел бластез, а затем переработку во вторичный серицит в объеме до 40% ко всему глинистому веществу породы. Однако чешуйки новообразованного серицита значительно мельче по величине, чем это наблюдается в песчаниках, хотя форма их и оптические свойства те же самые. То же можно сказать и о их дальнейшем переходе в мусковит. Признаки перехода прежде всего выражаются в повышении силы двойного лучепреломления серицита. Здесь ее максимальное значение достигает 0,017. Следовательно, в зоне тоших углей глинистый материал вмещающих пород изменяется довольно сильно, причем наибольшие изменения претерпевает поровый цемент в обломочных породах.

Таким образом, параллельно с изменением степени метаморфизма углей и переходом от длиннопламенных углей к газовым-коксовым, далее к тошим углям, полуантрацитам, и, наконец, к антрацитам наблюдается и изменение степени перекристаллизации глинистых сланцев в процессе эпигенеза и начальных стадий метаморфизма.

При эпигенезе глинистые породы уплотняются, меняются их пористость, размокаемость, влагоемкость; глины переходят в уплотненные глины и далее в аргиллиты, изменяются минералогический и химический составы [4,5].

Глинистые породы из района распространения длиннопламенных углей слабо уплотнены, весьма быстро размокают в воде и образуют устойчивые глинистые суспензии. По данным микроскопических исследований, термического, химического и электроно-микроскопического анализов состав глинистых слан-

цев, вмещающих длиннопламенные угли, преимущественно каолинит-гидрослюдистый. С увеличением метаморфизма угля уменьшается размокаемость глинистых пород, минеральный состав делается преимущественно гидрослюдистым с проявлением серицита и отчасти полевого шпата.

В зоне распространения антрацитовых углей нами установлена большая дегидратация глинистых сланцев, уменьшается количество воды и увеличивается количество щелочей, которые обнаруживают здесь обратно пропорциональную зависимость.

Детальные физико-химические исследования были проведены нами на трех образцах гидрослюдистой фракции $< 0,001$ мм, выделенной из глинистых сланцев, а также на трех образцах серицитов, выделенных из песчаников. Исследуемые образцы отобраны из районов развития длиннопламенных, полуантрацитовых и антрацитовых углей.

Химический состав гидрослюдистой фракции $< 0,001$ мм, выделенной из глинистых сланцев, приведен в табл. 1. Первый образец глинистого сланца относится к зоне развития углей марки Д-длиннопламенных, расположенных в западной части Кальмиус-Торешкой котловины. Образец глинистого сланца залегает в кровле пласта шахты 7 - Трудовской.

Сланец легко размокает в воде, отличается высокой пористостью (13,5%), высокой влажностью (2,94%) и малой прочностью сопротивления сжатию (243 г/см^3). По данным рентгеноструктурного анализа, фракция $< 0,001$ мм представлена гидрослюдой (9,99, 4,87, 3,32 Å) и каолинитом (7,16, 4,39, 2,54 Å.) В меньших количествах присутствуют карбонаты - сидерит (2,65; 1,725 Å) и кальцит (2,97 Å). Судя по петрографическим, химическим, термическим и рентгеноструктурным исследованиям, основной состав глинистого сланца (шахта 7) - каолинит-иллитовый.

Второй образец глинистого сланца (скв. 176, глубина 1009 м) отобран из зоны развития полуантрацитовых углей (марки ПА) Чистяково-Снежнянского угленосного района. Сланцы этого района по сравнению со сланцами

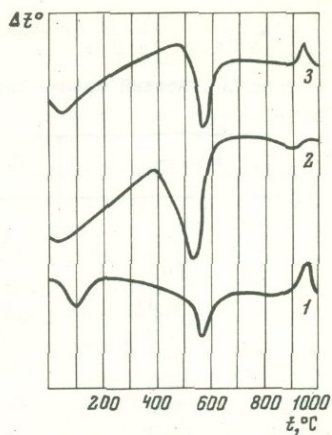
Таблица 1

Химический анализ гидрослюдистых фракций, выделенных из глинистых сланцев

Компоненты	Шахта 7	Скважина 176	Скважина 2421
SiO ₂	45,01	45,16	45,09
TiO ₂	0,97	0,77	0,87
Al ₂ O ₃	27,42	29,88	29,89
Fe ₂ O ₃	2,95	1,32	0,89
FeO	2,80	3,13	3,88
MnO	0,06	0,045	0,028
MgO	2,08	1,97	2,24
CaO	0,54	0,87	0,27
Na ₂ O	0,84	1,62	0,70
K ₂ O	3,66	3,23	6,40
P ₂ O ₅	0,25	0,20	0,18
H ₂ O ⁻	3,32	0,78	1,35
H ₂ O ⁺	9,65	7,31	6,59
C	1,06	1,89	1,35
S	0,13	0,19	0,08
Сумма	100,20	99,67	99,77

Рис. 1. Кривые нагревания

1 - гидрослюдистая фракция $< 0,0001$ мм (скв. 2421); 2 - гидрослюдистая фракция $< 0,001$ мм (скв. 176); 3 - гидрослюдистая фракция $< 0,001$ мм (шахта 7)



шахты 7 отличаются большей степенью уплотнения, трудно размокают, пористость их составляет 2,40, влажность - 1,60%, временное сопротивление сжатию 391 кг/см³. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что основным компонентом фракции $< 0,001$ мм являются гидрослюдистые минералы, присутствие которых определяется по линиям: 10, 19; 3,34; 5,01; 1,990; 1,501 Å.

Исходя из петрографического, химического и рентгеноструктурного анализа минеральный состав этого глинистого сланца преимущественно гидрослюдистый.

Третий образец глинистого сланца (скв. 2421, глубина 1198 м) был отобран из зоны развития антрацитовых углей (марки А) Володарского рудника Должанско-Ровенского района центральной части Донбасса. Этот район отвечает наиболее высокой стадии изменений углей и глинистые сланцы здесь также отличаются наиболее высокой степенью эпигенеза - начальной стадии метаморфизма. Сланцы этого района очень трудно размокают в воде, сильно уплотнены, пористость составляет 1,01%, влажность - 0,65%, временное сопротивление сжатию 556 кг/см³. Рентгеноструктурные исследования гидрослюдистой фракции $< 0,001$ мм показали, что основным компонентом его являются минералы гидрослюдистой группы: (10,19; 4,96; 3,34; 2,55; 1,974 Å), полевого шпата (3,91; 3,22; 2,97 Å), кварца (4,26; 2,45 Å), хлорита (4,66; 3,55 Å) и сидерита (2,82 Å).

Термические, рентгенометрические, электронномикроскопические исследования этого образца свидетельствуют о преимуществе гидрослюдистого состава с примесью полевых шпатов.

Кривые нагревания изученных образцов показывают, что в них присутствует органическое вещество. Это вызывает экзотермическую реакцию в пределах 400-500°C, эндотермическую в интервале 500-600°C и 900°C, с последующим небольшим экзотермическим эффектом около 1000°C (рис. 1).

Как уже отмечалось выше, предметом нашего исследования были также гидрослюды, выделенные из песчаников, отобранных из зон длиннопламенных углей, полуантрацитовых и антрацитовых углей.

Химический анализ серицитов и показатели преломления приведены в табл. 2. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что изучаемые гидрослюды диоктаэдрического типа полигичной модификации 2M, для которых характерно наличие отражения (060) с межплоскостным расстоянием $d/n = 1,495; 1,493; 1,496$.

Определение возраста проводилось по гидрослюдам, выделенным из песчаников, и по гидрослюдистой фракции $< 0,001$ мм, выделенной из глинистых сланцев.

В связи с тем, что изучаемые глинистые сланцы содержат значительное количество карбонатов, битуминозных и углистых веществ, прямое определение изотопного возраста по этим сланцам затруднено в связи с обильным газовыделением. Поэтому образцы сланцев подвергались предварительной обработке 3% HCl (в процессе которой были удалены карбонаты) и экстрагированию битумов спиртобензолом.

Таблица 2

Химический анализ серицитов, выделенных из песчаников

Компоненты	Проба 239	Проба 762	Проба 770
SiO ₂	62,90	56,53	57,11
TiO ₂	0,65	0,62	0,67
Al ₂ O ₃	22,00	26,46	25,71
Fe ₂ O ₃	1,47	0,67	0,55
FeO	1,73	1,73	2,02
MnO	0,06	0,02	0,06
MgO	0,65	0,42	0,71
CaO	0,14	0,70	0,63
Na ₂ O	0,90	1,08	1,50
K ₂ O	4,98	6,20	5,60
P ₂ O ₅	0,07	0,15	0,01
S	0,00	0,03	0,01
H ₂ O	0,02	0,28	0,16
П.п.п.	4,09	5,57	5,64
Удельный вес	2,810	2,673	2,730
Сумма	99,66	100,46	100,38
N _g =1,600; N _p =1,572			

В табл. 3 приведены данные изотопного возраста глинистых сланцев и подстилающих песчаников, отобранных из участков: Мироновского, Селезняковского, и Нагольного кряжа.

Эти данные хорошо согласуются с геологическими представлениями о карбоневом возрасте песчаников Донбасса.

Результаты, полученные для слюд (таблица 3) укладывающиеся в интервал значений 290–330 млн. лет, отвечают времени катагенеза. Для глинистых сланцев (таблица 3) получен возраст 225 млн. лет, что соответствует времени более позднего процесса – метаморфизма.

В табл. 4 приведены данные изотопного возраста глинистых сланцев (аргиллитов) среднего карбона продуктивной толщи различных районов: Трудовского, Чистяковского и Должанского из района развития длиннопламенных углей, полуантрацитов и антрацитов. Изотопный возраст исследованных глинистых сланцев составляет 235–240 млн. лет. В этой же таблице приведены данные изотопного возраста алюмосиликатного роговика (состоящего из кварца, альбита, гидрослюда и шонкинита). Роговик образован в результате контактного метаморфизма на контакте с интрузивной залежью. Шонкиниты и роговики взяты из скв. 8502, расположенной в юго-западной части Донбасса, в районе Кураховской структуры, где на крайнем юго-востоке наблюдается довольно обильные внедрения послыльных интрузивных залежей в среднем и верхнем карбоне андезит-трахиандезитового комплекса.

Изотопный возраст пород дацит-андезитовой формации укладывается в интервале значений 210–239 млн. лет (см. табл. 4).

Возраст роговиков и полевого шпата, выделенного из шонкинита, составляет 225–230 млн. лет (см. табл. 4).

Таким образом, как показали исследования, значения возраста роговика совпадают с возрастом шонкинита по выделенному из него полевоому шпату. Они совпадают также и с возрастом метаморфизма глинистых сланцев из районов длиннопламенных и антрацитовых углей.

На основании данных определения изотопного возраста можно отметить, что метаморфизм глинистых сланцев (235–240 млн. лет) проходил в связи с главной фазой тектогенеза, с так называемой пфальцской фазой герцинского орогенеза. С этой фазой совпадают различные интрузии в районе Кураховской структуры.

Полученные нами геохронологические данные свидетельствуют о карбон-вом возрасте песчаников, что соответствует геологическим представлениям. Что же касается данных, полученных по глинистым сланцам – 230–240 млн. лет, то эти цифры, как уже отмечалось выше, соответствуют времени более позднего процесса – метаморфизма. Эти данные говорят о том, что при начальных стадиях метаморфизма тонкие пелитовые глинистые породы легко метаморфозируются и переходят в глинистые сланцы, в которых глинистые минералы – каолинит переходит в гидрослюдю, что сопровождается привнесом щелочей и частичной дегидратацией. В отличие от них грубозернистые породы – песчаники – не испытывают еще существенных метаморфических преобразований и сохраняют возраст минералов, отвечающий времени их катагенеза, близкому ко времени отложения этих пород.

Таблица 3

Изотопный возраст пород Донецкого бассейна Коммунарская ГРЭС, скв. Ц=153

Номер образца	Номер скважины, глубина м	Марка угля	Порода	Минерал	K, %	Ar г/г. $\cdot 10^{-7}$	Возраст, млн. лет
Участок Миноновский							
763	1025	"К"	Глинистый сланец	Гидрослюдистая фракция < 0,001 мм	3,95	0,712	248
764	1027-1035	"Ж"	Песчаник	Серицит	4,47	1,085	322
761	1230	"К"	Глинистый сланец	Гидрослюдистая фракция < 0,001 мм	4,37	0,729	230
762	1233-1253	"К"	Песчаник	Серицит	4,95	1,228	330
765	1682	"ОС"	Глинистый сланец	Гидрослюдистая фракция < 0,001 мм	4,00	0,694	238
767	1573	"ОС"	То же	"-"	3,50	0,600	236
768	1590-1585	"ОС"	Песчаник	Серицит	4,12	0,983	325
Участок Селезняковский							
769	1080	"ПА"	Глинистый сланец	Гидрослюдистая фракция < 0,001 мм	3,35	0,580	233
770	1104-1106	"ПА"	Песчаник	Серицит	4,52	1,068	320
772	570	"Г"	Глинистый сланец	Гидрослюдистая фракция < 0,001 мм	3,55	0,623	237
771	510-515м	"Г"	Песчаник	Серицит	5,00	1,210	326
Нагольный кряж							
	Скв. 1	"А"	Глинистый сланец	Гидрослюдистая фракция < 0,001 мм	2,90	0,498	237
239		"А"	Песчаник	Серицит	3,90	0,955	326

Таблица 4

Изотопный возраст пород Южного Донбасса

Номер образца	Глубина м	Местонахождение и геологический возраст	Марка угля	Порода	Минералог. фракция, мм	К, %	Ar, г/г. 10^{-7}	Возраст, млн. лет
Шахта 7	125	Участок Трудовской, C ₂	"Д"	Глинистые сланцы	0,001	3,00	0,534	240
Скважина 176	1009	Участок Чистяковский (М.Торез)	"А"	Глинистые сланцы	0,001	4,10	0,694	235
Скважина 2421	1198	Участок Должанский, Володарский рудник	"А"	Глинистые сланцы	0,001	5,90	0,996	235
Скважина 8506		Юго-Западный Донбасс, C ₂	"А"	Роговик в контакте с изверженными породами	-	3,20	0,534	230
Скважина 8502		Юго-Западный Донбасс, C ₂		Полевой шпат	-	6,30	1,014	225
Скважина 8226	597,2	Участок Трудовской, C ₂		Дацит-андезитовая порода	-	3,50	0,630	230
"-"		То же		"-"	-	3,60	0,552	210
Скважина 8180	578,3	Участок Трудовской, C ₂		Дацит-андезитовая порода	-	3,30	0,569	238
"-"		То же		То же	-		0,534	220
Скважина 8300	689,3	-		"-"	-	3,65	0,625	220

ЛИТЕРАТУРА

1. Семененко Н.П., Нечаев С.В., Зайдис Б.Б. Тр. XVI сессии комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций.
2. Семененко Н.П., Нечаев С.В., Зайдис Б.Б. Тр. XVII сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций.
3. Семененко Н.П., Зайдис Б.Б., Овейси Н.А. В кн.: "Вопросы датирования древнейших геологических образований основных пород". Изд-во АН СССР, 1967.
4. Логвиненко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., Изд-во "Наука", 1968.
5. Логвиненко Н.В. - Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 7.

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАДИОГЕННОГО АРГОНА В МИНЕРАЛАХ

Известно, что основная величина, управляющая процессом диффузии радио-генных продуктов, энергия активации диффузии определяется, по крайней мере, по двум коэффициентам диффузии D_1 и D_2 при двух различных температурах T_1 и T_2 из уравнения:

$$E = \frac{\ln D_2/D_1 \cdot R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (1)$$

Определение коэффициентов диффузии предполагает решение краевой задачи для диффузионного уравнения Фика (второй закон Фика)

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

При этом предполагается, что начальным и граничным условиям соответствует П-образный концентрационный контур, а оператор Δ^2 применен в форме, отвечающей геометрии процесса диффузии.

Полные решения уравнения (2) для сферического, цилиндрического и плоского случаев даны в [1, 2 и 3]. Практически часто используются первые приближения

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = 6 \sqrt{\frac{D \cdot t}{a^2 \pi}} \quad (3)$$

для сферического случая;

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = 4 \sqrt{\frac{D \cdot t}{a^2 \pi}} \quad (4)$$

для цилиндрического и

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = 2 \sqrt{\frac{D \cdot t}{a^2 \pi}} \quad (5)$$

для плоского случая, где C_0 и C - начальные и мгновенные значения концентрации, D - коэффициент диффузии, a - геометрические размеры кристаллов, t - время.

Для большинства минералов хорошая аппроксимация получается при использовании решения для сферического случая, а для слоистых минералов типа слюд - плоского случая [3, 5]. По литературным данным, цилиндрический случай не употреблялся, по нашим наблюдениям, некоторые природные образцы

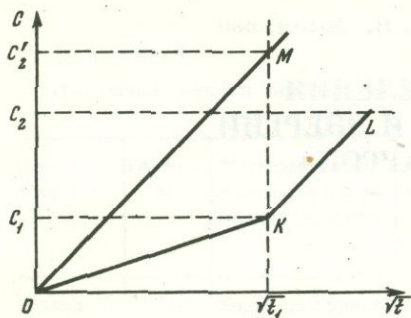


Рис. 1. График проведения диффузионного эксперимента

со столбчатым обликом кристаллов следует рассчитывать по формуле для цилиндрического случая (6).

Приведенные решения без больших погрешностей, особенно для E , можно применять до достижения уровня относительной концентрации в сферическом случае 0,3–0,4, в цилиндрическом 0,5–0,6 и в плоском 0,6–0,7.

Для определения коэффициента диффузии при данной температуре (изотермический отжиг) обычно используется система координат $C_0 - C/C_0; \sqrt{t}$, в которой уравнения (3), (4), (5) до указанных выше пределов описываются прямыми, исходящими из начала координат. Этот метод обладает высокой точностью, наглядностью и диагностичностью, так как позволяет по отклонению от прямолинейности определить геометрию диффузии. В тех или иных вариантах метод широко применялся в исследованиях по диффузии Дагестанского филиала АН СССР, в работах Гентнера с сотрудниками, в работах Харта и Эвердена. Однако этот метод не обладает экспрессностью и обзорностью, поскольку для вычисления энергии активации требуется построение нескольких изотерм (минимум 2 из двух навесок). Метод, примененный в работах [2,5] в принципе, позволяет вычислить E из одной навески, но является приближенным и проводится аналитически, теряя наглядность и точность.

Описываемая ниже методика в значительной мере позволяет избежать этих недостатков и получить основные кинетические параметры из одной навески минерала. Воспользуемся, например, решением сферического уравнения в форме (2) в системе координат $(C_0 - C/C_0; \sqrt{t})$ (рис. 1). Для краткости обозначим относительную концентрацию через C . Предположим, что исследуемый образец, помещенный в вакуум, прогревается при температуре T_1 и ко времени t_1 выделится C_1 радиогенного аргона:

$$C_1 = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_1}{a^2}} \sqrt{t_1} \quad (6)$$

отсюда

$$t_1 = \frac{C_1^2 \pi a^2}{36 D_1} \quad (7)$$

Затем в точке K температура скачком поднимается до T_2 и в некоторой точке L концентрация выделившегося аргона достигает C_2 . Если бы прогрев с самого начала происходил при температуре T_2 , то ко времени t_1 была бы достигнута концентрация C_2 и

$$t_1 = \frac{C_2^2 \pi a^2}{36 D_2} \quad (8)$$

Приравнивая правые части последних двух уравнений, получим

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{C_2^2}{C_1^2} \quad (9)$$

Очевидно, что полученное соотношение можно использовать для определения энергии активации по формуле (1)

$$E = \frac{\ln C_2^2 / C_1^2 \cdot R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (10)$$

Величина C_2' определяется графически следующим образом. Из начала координат проводится прямая OM , параллельная отрезку KL , соответствующему диффузионному отжигу при температуре T_2 , до пересечения ее с прямой, параллельной оси ординат и проходящей через точку K . Точка пересечения M определит искомую концентрацию C_2' . Подобную процедуру можно провести и для следующих температурных ступеней T_3 , T_4 и т.д. Очевидно, что максимальное число ступеней будет определяться, помимо индивидуальных свойств конкретного образца, точностью регулирования температуры и точностью измерения выделившегося аргона. При этом необходимо помнить, что максимально допустимая концентрация не должна превышать отмеченные выше пределы. Полученные путем геометрических построений концентрации C_n могут принимать любые значения.

Очевидно, что участки экспериментальных прямых не обязательно получаются измерением концентраций только в точках K и L . Более точные значения можно получить при нескольких замерах на одной температуре.

Описанный метод особенно удобен, если применяется циркуляционный режим измерений и моноизотоп — 38 в качестве трассера. В этом случае возможно получить практически непрерывные прямые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Радиогенный аргон в минералах и горных породах. Махачкала, 1960.
2. Брандт С.Б., Вороновский С.Н. Количественная трактовка кинетики выделения изотопов свинца из урановой смолки. — Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 7.
3. Брандт С.Б., Вороновский С.Н. Дегидратация и диффузия радиогенного аргона в слюдах. — Изв. АН СССР, серия геол. 1964, № 11.
4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. Изд-во "Высшая школа", М., 1967.
5. Everden J.F., Curtis G.H., Kistler R.V., Obradovich J. Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite. — Amer. Journ. of Science, 1960, 258.
6. Masters J.I. Wome applikations in physiks of the P-funktion. — J. of Chem. Phys., 1955, 23, N 10.

ВРЕМЕННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАМОРФИЗМА ПОРОД ЮГО-ЗАПАДА ПАМИРА

В настоящее время общепризнанным фактом является сложность датирования пород и минералов, подвергшихся после образования действию наложенных процессов. Это обстоятельство особенно отчетливо проявляется в зонах контактового метаморфизма [8, 10, 11, 12, 13, 15].

Нарушение изотопных равновесий, т.е. несоблюдение условия замкнутости систем в конечном счете определяется миграционной способностью изотопов [5, 20]. Можно рассматривать перемещение не только газообразных радиогенных изотопов (He^4 , Ar^{40})¹ [14, 16, 21] или радиогенных изотопов свинца и стронция, но также нерадиогенных изотопов кислорода, углерода и водорода [18, 19] и даже отжиг треклов осколков спонтанного деления урана в контактной зоне [17].

Возможность миграции изотопов заставляет с осторожностью подходить к оценке истинного смысла измеренных отношений радиогенных и радиоактивных изотопов, т.е. возраста минерала.

В связи с этим представляется желательным определение специфических параметров, определяющих подвижность изотопов в данной геологической обстановке. Что касается внешних условий, то наиболее важным из них являются температура и длительность наложенного процесса. Причем, предполагать можно наличие количественной связи между этими параметрами и степенью нарушения изотопных равновесий.

В то же время большим недостатком изотопных кинетических исследований в зонах регионального и контактного метаморфизма является отсутствие комплексного лабораторного изучения полевого материала. Диффузионные параметры системы газ – твердое тело часто оцениваются по измеренным значениям изотопных отношений, и на основе тех или других моделей теплопроводности, могут быть измерены независимым образом. Более последовательным представляется иной путь: лабораторное определение диффузионных параметров и изотопных отношений и реконструкция истории минералов, на основе именно этих данных. Вероятные температурно-временные модели и формализм для подобного рода реконструкции были развиты в работе одного из авторов [3].

ДИФФУЗИЯ ГАЗОВ ИЗ РЕАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Анализ экспериментальных данных в настоящей работе базируется на представлениях о диффузии атомов газа, отличающихся от классических, поэтому, следует остановиться на этом вопросе подробнее. Ряд исследователей использует при изучении диффузии газов из природных объектов представления объемной диффузии. В этой связи необходимо сделать следующие замечания.

1. Уравнения объемной диффузии (уравнения Фика), включающие бесконечно малые приращения, применимы к непрерывной идеальной среде. В реальной квантованной среде необходимо использовать, по крайней мере, конечные разности.

¹ Более редкий, не менее важный привнос Ar^{40} .

2. Обширный экспериментальный материал по диффузии инертных газов из твердых тел (в частности, из минералов) показывает, что в большинстве случаев первое приближение решения уравнения Фика (экспоненциальное уменьшение скорости выделения газа от времени) работает с самого начала процесса выделения газа. С точки зрения ортодоксальной классической теории это совершенно непонятный факт.

3. Экспериментальные данные убедительно показывают, что нельзя ограничиться одной парой значений диффузионных параметров D_0 и E для описания процесса выделения газов, т.е. в реальной кристаллической структуре существует ряд положений атомов газа, выделение из которых происходит при существенно различных значениях D_0 и E .

4. Опытные факты заставляют с большой осторожностью подходить к оценке истинного значения величины радиуса диффузии: в какой степени физические размеры зерна отвечают радиусу диффузии; не являются ли диффузионные расстояния значительно меньшими по сравнению с радиусом зерна?

С точки зрения современных представлений, в реальной кристаллической решетке происходит термически активированное перемещение атомов газа по дефектам решетки, их уход на стоки, и происходящий параллельно процесс отжига нарушений. Если имеется несколько различных типов дефектов и если они отжигаются друг о друга, то процесс в целом характеризуется наличием ряда значений энергии активации.

Диффузия в твердых телах осуществляется за счет последовательных переходов из одного места в другое по вакансионному (дивакансионному) или междоузельному механизму. При миграции атома из исходного положения в другое энергетическое положение необходима локальная деформация кристаллической решетки, т.е. преодоление потенциального барьера (энергии активации миграции точечного дефекта).

Установлена следующая зависимость между средним смещением атома (\bar{R}), расстоянием одного перехода (r), и частотой переходов (ν):

$$\sqrt{R^{-2}} = \sqrt{\nu r^2} \quad (1)$$

В то же время

$$R^{-2} = \nu r^2 = 6Dt \quad (2)$$

или

$$D = \frac{1}{6} \Gamma r^2,$$

где $\Gamma = \frac{\nu}{t}$ - среднее число скачков диффундирующего атома.

Как известно из теории кинетики химических реакций [2], удельная скорость реакции "K" изменяется с температурой по уравнению Аррениуса:

$$K = A \exp \left| -\frac{E}{RT} \right|, \quad (3)$$

где A - число молекул, вступающих в реакцию; $\exp \left| -\frac{E}{RT} \right|$ - доля молекул, обладающих энергией E , избыточной по отношению к средней энергии молекул, E - энергия активации и R - газовая постоянная.

Можно показать, что:

$$K = \frac{RT}{h} \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (4)$$

где ΔS - изменение энтропии, ΔH - энтальпия реакции. Проводя аналогию

между частотой перехода через барьер (Γ) и удельной скоростью химической реакции, получим:

$$\Gamma = \frac{RT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (5)$$

Причем ΔH и ΔS связаны следующим равенством:

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta g, \quad (6)$$

где Δg - изменение свободной энергии области, в которой атом смещается из исходного положения к точке перевала, т.е. работа обратимого изотермического процесса при постоянном давлении, затрачиваемая на медленное передвижение атома к седловой точке. При непрерывном согласованном движении атомов матрицы отмечается следующее равенство:

$$\frac{RT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) = \gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (7)$$

где γ - дебаевская частота $\sim 10^{13} \text{сек}^{-1}$) колебаний атома в направлении седловой точки.

Окончательно:

$$D^1 = r\gamma \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

или точнее

$$D = r\gamma m \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (8)$$

где $m = 1-10$ число атомов, участвующих в образовании дефекта. Переходя к частотному фактору "С" (сек^{-1}) и заменяя ΔH на E (экспериментальная энергия активации), получим:

$$C = \frac{D}{R^2} = m\gamma \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (9)$$

где

$$C_0 = m\gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right).$$

Предпочтительнее использовать в качестве диффузионного параметра именно C , так как величина C не зависит явным образом от трудноопределимого фактора r .

Необходимо заметить, что большинство экспериментальных данных указывает на следующий преимущественный характер диффузии газов в реальных кристаллах: атому газа нужно преодолеть потенциальный барьер лишь один раз, чтобы попасть в нарушение, диффузия по которому энергетически не затруднена. Кинетика такого процесса выделения аналогична кинетике химической реакции первого порядка, и можно записать:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_t \cdot C, \quad (10)$$

где $\frac{dQ}{dt}$ - количество газа, выделяющегося в единицу времени; Q_t - число атомов газа, остающихся к моменту времени t .

Подобный односкачковый или малоскачковый механизм миграции инертных газов характерен для естественных кристаллов ввиду их нарушения. Становится понятной линейная зависимость логарифма скорости выделения от времени с самого начала эксперимента, т.е. выполнение первого приближения решения уравнения Фика, начиная с малых t . Если $n \approx 1$, то $\bar{R} = r$, т.е. радиус диффузии близок к основному линейному параметру кристаллической решетки.

Из уравнения реакции первого порядка и выражения для частного фактора можно определить количество газа $Q(t)$, остающееся в образце после изотермического отжига при температуре T за время t :

$$Q(t) = Q \exp(-ct \exp \frac{E}{RT}) \quad (11)$$

Используя формулу (11), можно в лабораторных условиях получить данные о диффузионных параметрах исследуемого минерала методом изотермического или, что удобнее, динамического отжига [1].

Изложенные выше соображения применимы к породам и минералам в зонах регионального и контактового метаморфизма особенно при сухих условиях воздействия. Можно предложить несколько термических моделей, из которых мы рассмотрим две: модель непрерывных потерь и модель однократной потери аргона. Для упрощения расчетов рассмотрим изотермическое приближение, т.е. тепловая нагрузка представляется в виде П-образного импульса и амплитуда импульса соответствует температуре изотермического отжига.

Характер потерь радиогенного аргона минералогии с различной термической устойчивостью иллюстрируют рис. 1 и 2.

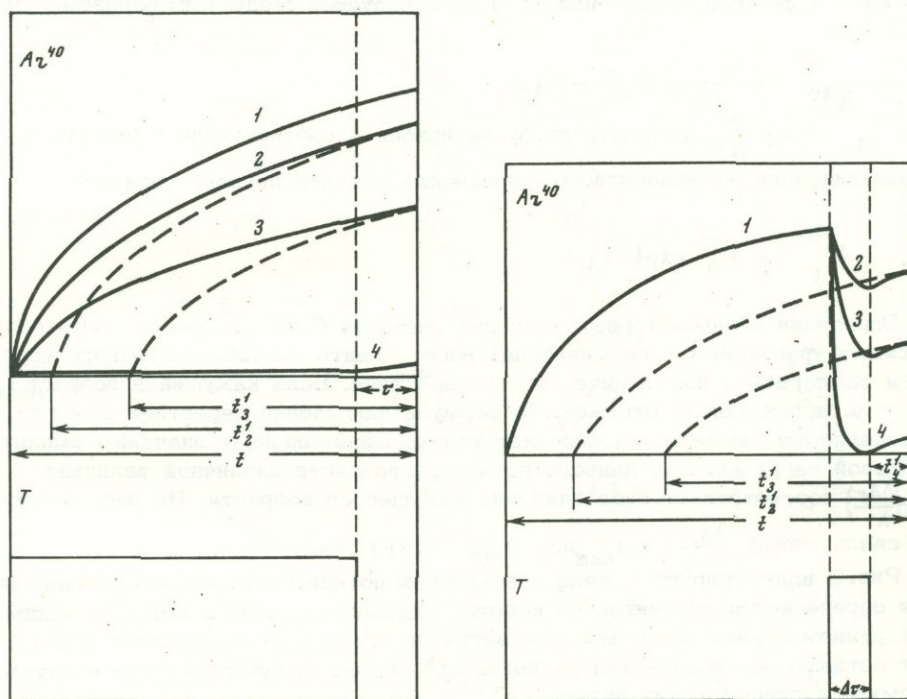


Рис. 1. Модель непрерывных потерь радиогенного аргона

1 - теоретическая кривая накопления Ar^{40} ; 2, 3, 4 - кривые накопления Ar^{40} в минералах при непрерывном воздействии "Т". $E_2 > E_3 > E_4$, где E - энергия активации выделения Ar^{40} ; t - истинный возраст; t_2^1, t_3^1, t_4^1 - кажущийся возраст; $t_4 = \tau$ - момент снятия термической нагрузки

Рис. 2. Модель однократных потерь радиогенного аргона

1 - теоретическая кривая накопления Ar^{40} , 2, 3, 4 - кривые накопления Ar^{40} в минералах при импульсном воздействии "Т". $E_2 > E_3 > E_4$, где E - энергия активации выделения Ar^{40} ; t - истинный возраст; t_2^1, t_3^1, t_4^1 - кажущийся возраст; $\Delta \tau$ - длительность термического импульса.

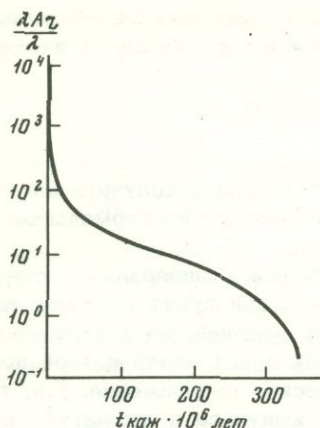


Рис. 3. Значение кажущегося (измеренного) возраста в зависимости от $\lambda_{Ar^{40}}$ ($t = 350 \cdot 10^6$ лет)

Связь между количеством накопленного радиогенного аргона и содержанием калия определяется известной формулой:

$$\frac{Ar^{40}}{K^{40}} = \frac{\lambda_e}{\lambda} [\exp(\lambda t) - 1]. \quad (12)$$

Накопление Ar^{40} в соответствии с формулой (12) отвечает геологической ситуации, в которой отсутствуют наложенные процессы.

При наличии тепловой нагрузки, действующей постоянно, и связанной с ней потерей аргона, формула накопления (12) преобразуется следующим образом [39]:

$$\frac{Ar^{40}}{K^{40}} = \frac{\lambda_e}{\lambda - \lambda_{Ar}} [\exp(\lambda - \lambda_{Ar}) t - 1], \quad (13)$$

где $\lambda_{Ar} = S \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$ — скорость диффузии аргона в соответствии с решением уравнения диффузии эквивалентного уравнения реакции первого порядка:

$$Ar_t^{40} = Ar_0^{40} \exp(-\lambda_{Ar} t). \quad (14)$$

Определив в лабораторных условиях значения S и E , можно по двум независимым уравнениям (два минерала) восстановить значение истинного возраста и температуру изотермического воздействия. Если кажущийся возраст $t_{каж} = 0$, т.е. аргон нацело отражен, то формула накопления перестает работать и определяемая температура отвечает только минимальному значению амплитуды тепловой нагрузки. Для данного истинного возраста различной величине $\lambda_{Ar}\left(\frac{\lambda_{Ar}}{\lambda}\right)$ соответствует свое значение кажущегося возраста. На рис. 3 показана связь между $\frac{\lambda_{Ar}}{\lambda}$ и $t_{каж}$ для $t_{ист} = 350 \cdot 10^6$ лет.

Рис. 2 иллюстрирует модель однократной потери радиогенного аргона, которая определяется сравнительно коротким термическим воздействием, например, внедрением сравнительно молодой интрузии в древнюю вмещающую породу. Расчет оставшегося количества радиогенного аргона проводится в этом случае по формуле изотермических потерь (11)¹.

При очень большой длительности импульса ($\Delta t \rightarrow t$) модель однократного воздействия переходит в модель непрерывных потерь.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Определение возраста минеральных фракций из пород Юго-Западного Памира проводилось методом изотопного разбавления с использованием моноизотопа Ar^{38} в качестве трассера. Плавка образцов ($\sim 0,5$ г) и очистка выделяющихся газов осуществлялась в высоковакуумной цельнометаллической прогреваемой установке.

¹ Допускается, что накопление радиогенного аргона за время действия импульса пренебрежимо мало.

Таблица 1

Возраст минералов из пород Юго-Западного Памира

Номер образца и минерал	Содержание К, %	Ar ⁴⁰ _p , г/г.10 ⁻⁹	Ar ⁴⁰ _p /Ar	Возраст, млн. лет
105		3,26	0,26	6,00
Биотит	7,9	3,20	0,26	5,80
Калиевый полевой шпат		28,1	0,82	35,0
	11,76	27,1	0,84	34,0
Плагиоклаз	0,57	12,9	0,70	308
		13,0	0,60	309
Валовая проба	2,99	15,4	0,70	74,4
152				
Биотит	6,80	7,45	0,50	16,0
		7,46	0,56	16,0
Калиевый полевой шпат		27,7	0,78	37,2
	10,75	24,5	0,76	33,6
Плагиоклаз	1,23	20,7	0,87	233
		21,4	0,71	240
Кварц	0,155	6,95	0,29	567
		760	0,62	609
Валовая проба	3,84	18,2	0,64	69,0
190-г				
Биотит	7,80	3,80	0,18	7,60
		4,15	0,30	7,11
Калиевый полевой шпат		14,4	0,56	18,5
	11,45	14,1	0,67	18,0
Плагиоклаз	0,56	2,55	0,40	66,0
Кварц	0,136	1,83	0,27	188
		1,84	0,13	188
Валовая	7,20	13,2	0,09	27,0
4-ДАВ				
Биотит	6,30	15,5	0,61	35,8
Мусковит	8,81	12,5	0,55	20,7
		11,5	0,38	20,5
Калиевый полевой шпат		16,1	0,40	20,2
	11,76	16,3	0,82	20,3
Плагиоклаз	0,40	1,83	0,11	67,0
		2,02	0,12	73,0
Кварц	0,174	13,8	0,06	835
		12,3	0,04	910

Изотопный анализ аргона проводился на масс-спектрометре MS -10 (AEI). Определение содержания калия проводилось методом фотометрии пламени. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Образцы 105, 162, 190 являются минеральными фракциями мигматитов, образовавшихся в палеозойское время в результате гранитизации древних гнейсовых толщ Юго-Западного Памира (см. рис. 4).

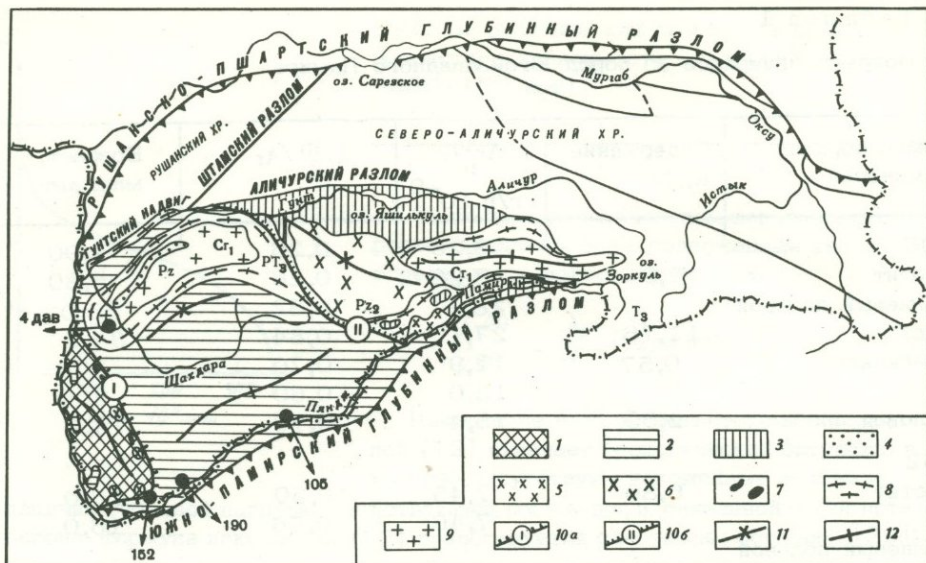


Рис. 4. Схема тектонического районирования складчатой системы Южного Памира (по Б.Я. Хоревой). Структурные этажи в пределах зоны Юго-Западного Памира

1 - раннеархейский, сложенный горанской метаморфической серией; 2 - позднеархейский, сложенный шахдаринской метаморфической серией; 3 - позднепротерозойский, сложенный аличурской метаморфической серией; 4 - палеозойский (?), сложенный регионально неметаморфизованными песчано-сланцевыми отложениями, Плутонические и ультраметаморфические породы зоны Юго-Западного Памира: 5 - среднепалеозойские (?) гнейсо-гранодиориты, гнейсограниты (реоморфические) и мигматиты; 6 - среднепалеозойские (?) кварцевые диориты, гранодиориты, граниты Койтезекского массива (магматические); 7 - послетриасовые, доюрские дайковые породы основного и ультраосновного состава (габбро-пикритовая формация); 8 - послетриасовые, домеловые биотитовые гнейсо-граниты, порфиобластические мигматит-граниты (ультраметаморфические), нерасчлененные, условно Джизевского комплекса и гнейсовидные биотитовые граниты (нижнемелового) Памиро-Шугнанского комплекса (магматические); 9 - Памиро-Шугнанские двуслюдяные граниты.

Важнейшие разломы зоны Юго-Западного Памира с проявлениями последокембрийского ультраметаморфизма: 10 - а - Даршайский разлом (ультраметаморфизм среднепалеозойский); б - Мац-Кокбайский разлом (ультраметаморфизм мезозойский). Простираения складчатых структур: 11 - синклинали; 12 - антиклинали

ОБСУЖДЕНИЕ

Модель непрерывных потерь и соответствующий формализм, изложенный выше, будут использованы для анализа экспериментальных данных в табл. 1 и 2 и на рис. 5-8.

Предпочтение отдано именно этой модели, так как следы недавней магматической деятельности - потенциального источника термической деятельности (термической нагрузки) отсутствуют. Наиболее поздним этапом является четвертичная (неоген) активизация, которая не фиксируется процессами минералообразования, но характеризуется интенсивным горообразованием.

Таблица 2

Определение диффузионных параметров радиогенного аргона

Номер образца	Плагиоклаз		Калиевый полевой шпат		Биотит		Мусковит	
	E*	C**	E	C	E	C	E	C
152	112	$4,5 \cdot 10^{13}$	86	$1,1 \cdot 10^{10}$	65	$1,2 \cdot 10^8$	-	-
105	122	$7,9 \cdot 10^{13}$	$E_1=62$ $E_2=102$	$7,1 \cdot 10^6$ $1,5 \cdot 10^{12}$	$E_1=36$ $E_2=47$	$5,0 \cdot 10^4$ $5,7 \cdot 10^4$	-	-
4ДАВ	119	$6,5 \cdot 10^{13}$	$E_1=38$ $E_2=58$	$1,7 \cdot 10^3$ $2,3 \cdot 10^3$	$E_1=48$ $E_2=65$	$4,2 \cdot 10^7$ $2,4 \cdot 10^8$	$E_1=48$ $E_2=58$	$3,0 \cdot 10^6$ $6,7 \cdot 10^6$

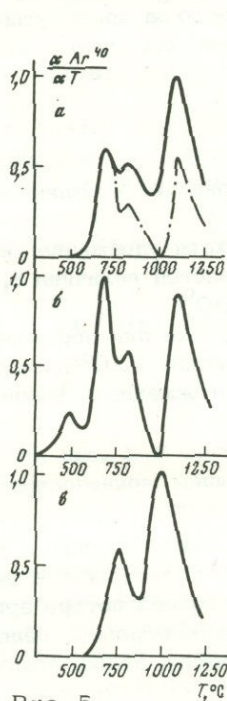
*В ккал г^{-1} . атом $^{-1}$.**В сек $^{-1}$.Ошибка в измерениях E и C в пределах $\pm 10\%$.

Рис. 5.

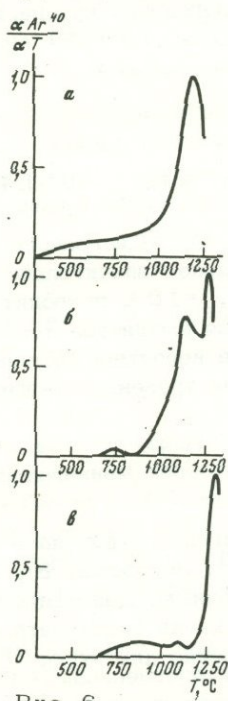


Рис. 6.

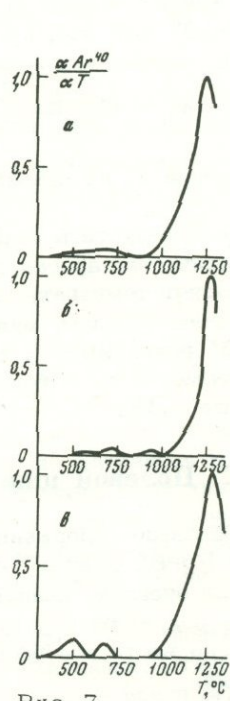


Рис. 7.

Рис. 5. Кривые выделения Ar^{40} из биотитов

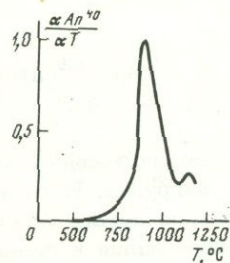
а - У52; б - 105; в - 4 ДАВ

Рис. 6. Кривые выделения Ar^{40} из полевых шпатов

а - 152; б - 105; в - 4 ДАВ

Рис. 7. Кривые выделения Ar^{40} из плагиоклазов

а - 152; б - 105; в - 4 ДАВ

Рис. 8. Кривая выделения Ar^{40} из мусковита, 4 ДАВ

Биотит

Точно неизвестно соотношение площадей для первого (+ побочные состояния) и второго положений радиогенного аргона в биотитах, не затронутых последующими воздействиями. Для биотита 105 это отношение равно: $S_{1+1a}/S_2 = 2,3$ (см. рис. 5). Здесь $1a$ соответствует побочному положению, для которого скорость выделения максимизируется при $\sim 850^\circ\text{C}$. Положение с $(\frac{dAr^{40}}{dT})_{\text{max}}$ при $\sim 500^\circ\text{C}$ связано по-видимому с атмосферным аргоном, и это положение не следует включать в расчет.

Если в биотите 105 даже в высокоэнергетическом состоянии не сохранился ранее накопленный радиогенный аргон, то возраст биотита отвечает моменту снятия тепловой нагрузки, т.е. в этом случае $\tau = 5,9 \cdot 10^6$ лет. Здесь происходит полная потеря биотитом накапливающегося радиогенного аргона за время действия термической нагрузки. Однако, ввиду экспоненциальной зависимости количества удержанного в минерале аргона от времени, радиогенный аргон не может быть потерян полностью. Если допустить, что в высокотемпературном положении осталось 0,1% радиогенного аргона, накопленного за предыдущие $350 \cdot 10^6$ лет, т.е. $t \approx (5,9 \cdot 10^6 - 0,18 \cdot 10^6)$ лет, то можно рассчитать температуру наложенного процесса по формуле:

$$\lambda_{\text{Ar}} = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

определив λ_{Ar} из кривой на рис. 3 ($\lambda_{\text{Ar}} = 10^4 \lambda$). Расчет приводит к величине $T^\circ = 320^\circ\text{C}$.

Если допустить сохранение 1% радиогенного аргона, хотя удержание такого количества аргона сомнительно (значительно увеличивается величина S_1/S_2), то расчет температуры для $\lambda_{\text{Ar}} = 10 \lambda$, приводит к $T^\circ = 290^\circ\text{C}$.

Таким образом, минимальная амплитуда тепловой нагрузки для образцов "105" равна 290°C . Наиболее вероятное значение амплитуды 320°C , однако она может быть и больше, если уровень оставшегося неотожженного аргона меньше 0,1%.

Полевой шпат 105

Основное содержание радиогенного аргона в полевом шпате связано с энергией $E_2 = 62 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$. Положение $E_3 = 102 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$ в данном случае очевидно является побочным. Действительно, при полной потере аргона с E_2 положение E_3 практически не будет затронуто. Таким образом, целесообразно вести все расчеты именно для этого (E_2) положения радиогенного аргона.

Кроме отмеченных состояний, полевым шпатам также свойственно первое низко-энергетическое ($E_1 \approx 30-40 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$) положение, содержание аргона в котором составляет 20%-30%.

Таким образом, для полевого шпата 105 получим:

	1	2	3
$E \text{ (ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1})$	$\sim 30-40$	62	102
$S(\%)$	$\sim 20-30$	75-65	~ 5

Первое положение, очевидно, полностью отжигается за время действия тепловой нагрузки. В то же время оцененные выше относительные содержания радиогенного аргона для различных положений соответствуют относительному содержанию калия в полевом шпате. Поэтому при точном расчете кажущегося

значения возраста для полевого шпата необходимо относить содержание аргона в минерале (практически полностью связанного со вторым положением) к общему содержанию калия, умноженному на коэффициент 0,75–0,65. Окончательное значение кажущегося возраста полевого шпата 105 составляет $\sim 47 \cdot 10^6$ лет и превосходит усредненное значение $35 \cdot 10^6$ лет. В момент снятия тепловой нагрузки $59 \cdot 10^6$ лет возраст полевого шпата $41 \cdot 10^6$ лет.

Дальнейшее повышение точности динамического отжига позволит зафиксировать содержание радиогенного аргона в первом положении и независимо (от данных для биотита) определить момент снятия тепловой нагрузки. Следы радиогенного аргона, накопленного за $59 \cdot 10^6$ лет, просматриваются на аргонограмме (см. рис. 6).

Используя вычисленное значение возраста для полевого шпата и график на рис. 3, можно определить $\lambda_{Ar} = 46\lambda$ и амплитуду воздействия $T^0 = 350^\circ C$.

Таким образом, пределы изменения температурно-изотермического воздействия для группы 105 составляют $290^\circ C - 350^\circ C$ или (более вероятно) $320^\circ C - 350^\circ C$.

Максимальное значение температуры 350° можно использовать для оценки возможной потери аргона из третьего положения с $E_3 = 102$ ккал·г⁻¹·атом⁻¹. Расчет дает для $\lambda_{Ar} = 10^{-7}\lambda$, т.е. потери полностью отсутствуют.

Плагиоклаз

Очевидно, при температуре $350^\circ C$ совершенно не затрагивается положение аргона с $E = 122$ ккал·г⁻¹·атом⁻¹ для плагиоклаза "105". Тем не менее значение кажущегося возраста плагиоклаза 105 меньше возраста минерализации. Это объясняется потерей 10–15% радиогенного аргона из легковыделимого положения в плагиоклазе.

ГРУППА МИНЕРАЛОВ 152

Биотит

На рис. 5–8 аргонограммы всех минералов представлены в относительном нормированном масштабе. Исключением является рис. 5, а. Вписанная пунктирная кривая, соответствующая биотиту 105, проведена с учетом действительного отношения площадей, ограниченных кривыми (т.е. отношения измеренных концентраций аргона в том и другом минерале; $S_{152} : S_{105} = 2,5$). Именно такой характер должна иметь аргонограмма биотита 152, если бы он не сохранил реликтового аргона.

Последний однако сохранился, причем преимущественно, как и следует ожидать, в высокотемпературном (высокоэнергетическом) состоянии. Относительный избыток аргона во втором положении составляет 0,5–0,6 всего аргона в биотите 152. Количество калия, соответствующее второму положению аргона, судя по данным для биотита 105, составляет 0,43. Соответственно $Ar^{40}/K^{40} = 0,0011$, т.е. $t = 20 \cdot 10^6$ лет. Здесь Ar^{40} – реликтовый аргон в высокотемпературном положении биотита 152, а K^{40} – количество радиоактивного калия, связанного с высокотемпературным положением аргона.

Что касается значения $20 \cdot 10^6$ лет, то это возраст биотита 152 в момент снятия тепловой нагрузки – $5,9 \cdot 10^6$ лет назад. Используя данные графика на рис. 3, можно оценить $\lambda_{Ar} = 95\lambda$ и рассчитать амплитуду тепловой нагрузки: $T^0 = 350^\circ C$. Совпадение величины низкотемпературных пиков аргонограмм биотитов 105 и 152 (рис. 5, а, б) указывает на то, что момент снятия нагрузки совпадает для той и другой группы минералов.

Полевой шпат

Применяя тот же подход, что и для полевого шпата 105, можно рассчитать кажущийся возраст полевого шпата 152 по содержанию аргона в высокоэнергетическом состоянии: $t = 47 \cdot 10^6$ лет или $41 \cdot 10^6$ лет в момент снятия тепловой нагрузки. Соответственно $\lambda_{Ar} = 46 \lambda$ и $T^0 = 410^\circ$. В этом случае амплитуда выше, так как $E_2(152) = 86 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1} > E_2(105) = 62 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$. Таким образом, расчетные температурные пределы для группы 152: $350^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}$.

Плагиоклаз

Даже при максимальной температуре радиогенный аргон в плагиоклазе 152 с $E = 112 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$ не испытывает потерь, так как в этом случае $\lambda_{Ar} = 10^{-5} \lambda$. Заниженный возраст плагиоклаза 152 (по сравнению с возрастом; плагиоклаза 105) следует объяснить избыточным содержанием калия в этом образце, по-видимому за счет антипертитизации плагиоклаза, Примесь полевошпатовой фракции уменьшает отношение Ar^{40}/K^{40} для образца в целом.

ГРУППА МИНЕРАЛОВ 190

Для этой группы отсутствуют прямые определения диффузионных параметров, и в расчете будут использованы значения для соответствующих минералов из других групп.

Полевой шпат

Значение возраста полевого шпата в момент снятия тепловой нагрузки составляет: $K \cdot 18,3 \cdot 10^6 - 7,3 \cdot 10^6 = 19,10^6$ лет, где $K = 1,4$ - коэффициент, определяемый содержанием калия, связанного со вторым положением аргона (~75%). Следовательно, $\lambda_{Ar} = 190 \lambda$ и амплитуда тепловой нагрузки: $T^0 = 480^\circ\text{C}$, при использовании значений E и C для полевого шпата 152 и $T^0 = 420^\circ\text{C}$ при использовании значений E и C для полевого шпата 105.

Плагиоклаз

Величина кажущегося возраста для плагиоклаза 190 приводит к $\lambda_{Ar} = 28 \lambda$ и температуре воздействия 610°C , при $E = 120 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$. Таким образом, значение температуры воздействия для группы 190 находится в пределах $420^\circ - 610^\circ\text{C}$.

Биотит

Очевидно, что даже при минимальном значении температуры биотит не может сохранить сколько-нибудь заметную концентрацию реликтового аргона и поэтому возраст биотита фиксирует момент снятия тепловой нагрузки в случае группы минералов 190.

ГРУППА МИНЕРАЛОВ 4 ДАВ

Эта группа минералов принадлежит к области гранитов независимых и генетически не связанных с рассмотренными выше мигматитами.

Оценку температурных условий в рамках модели непрерывных потерь можно провести по данным для биотита и мусковита.

В случае биотита (рис. 5, в) вид аргонограммы существенно отличается от аргонограммы для биотита 105 и свидетельствует о преимущественной по-

тере аргона из низкоэнергетического положения. Изменение возраста до $36 \cdot 10^6$ лет соответствует потере 75% аргона из первого положения. За истинный возраст принимается величина не $70 \cdot 10^6$ (плаггиоклаз), а несколько большая $\sim 80 \cdot 10^6$ лет, так как возраст плаггиоклаза занижен за счет вероятной потери аргона из низкоэнергетического положения. Возраст для биотита, рассчитанный по аргону и калию в низкоэнергетическом положении, составляет $20 \cdot 10^6$ лет.

В мусковите (рис. 8) основное содержание аргона связано с $E=48$ ккал·г⁻¹ атом⁻¹ и значение кажущегося возраста $60,6 \cdot 10^6$ лет соответствует потере 75% аргона.

В случае биотита (для низкоэнергетического положения) и в случае мусковита также для первого (и основного) положения $\lambda_{Ar} = 100\lambda$.

Для биотита амплитуда воздействия $T^0=190^\circ\text{C}$, для мусковита $T^0=220^\circ\text{C}$ (за счет различной величины частотного фактора С).

Время снятия тепловой нагрузки в случае группы минералов 4 ДАВ неизвестно и в расчетах принято равным нулю. Принятие другого момента времени (допустим, $5,9 \cdot 10^6$ лет) незначительно увеличит приведенные оценки температуры воздействия.

Анализ изотопных данных может быть приведен и в рамках модели однократных потерь. Применение формулы (11) для группы образцов приводит к следующим оценкам температуры импульсного изотермического воздействия (Δt — длительность воздействия):

при $\Delta t = 1 \cdot 10^6$ лет	при $\Delta t = 0,1 \cdot 10^6$ лет
биотит 320°C	350°C
полевой шпат 400°C	430°C

Размах значений температуры, вычисленных по различным минералам, заметно превосходит данные модели непрерывных потерь.

Для группы минералов 152 отмечается такая же закономерность. В этом случае (при $\Delta t = 1 \cdot 10^6$ лет):

	$T^0\text{C}$
биотит	410
полевой шпат	540

Это обстоятельство дает определенные преимущества модели непрерывных потерь.

Выводы

1. Наложённые термические процессы нарушают аргон-калиевую изохронность для различных минералов и создают спектр значений аргон-калиевых отношений и соответствующих значений кажущегося (измеренного) возраста.
2. Наименее устойчивым минералом в случае интенсивного воздействия является биотит, наиболее устойчивым — плаггиоклаз. Однако, и этот последний дает заниженные (на 15–20%) величины возраста за счет потери легко-выделяемого аргона.
3. Возрастная информация, обеспечиваемая определениями по валу в случае полиметаморфизованных пород, равна нулю. Возраст, определенный по кварцу, фиктивен. Наиболее вероятно, что избыточный магматогенный аргон в кварце локализован в газовой-жидких включениях.
4. Дискордантные значения возраста по различным минералам можно эффективно использовать для реконструкции температурно-временных характеристик метаморфизма, применяя различные модели термической истории в изотермическом приближении.

С другой стороны, предложенный подход может быть использован для оценки истинного возраста пород (времени их образования), если известны температура и длительность тепловой нагрузки.

5. Температурно-временные события для пегматитов Юго-Западного Памира в модели непрерывных потерь расшифровываются следующим образом:

а) для группы 105: $T^{\circ}\text{C} = 330^{\circ} \pm 20^{\circ}$; время снятия термической нагрузки - $5,9 \cdot 10^6$ лет;

б) для группы 152: $T^{\circ}\text{C} = 380^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; время снятия термической нагрузки - $5,9 \cdot 10^6$ лет ($\pm 1 \cdot 10^6$ лет);

в) для группы 190: $T^{\circ}\text{C} = 520^{\circ}\text{C} \pm 100^{\circ}\text{C}$; время снятия термической нагрузки - $7,3 \cdot 10^6$ лет.

6. Эффективная реконструкция температурно-временных характеристик метаморфизма возможна даже в случае сложных полиметаморфических процессов. Предложенный метод устранения дискордантностей будет еще более эффективным в случае простых геологических ситуаций, например, в зонах контактного воздействия на вмещающие породы.

7. Радиологические расчеты амплитуды изотермической нагрузки и временной последовательности выхода пород из зоны термического воздействия совпадают с геологическими оценками ситуации для изученных объектов.

В заключение приносим искреннюю благодарность Б.Я. Хоревой за представленные образцы в полезное обсуждение, О.В. Авдеевой и А.И. Рублеву за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герлинг Э.К., Левский Л.К., Морозова И.М. О диффузии радиогенного аргона из минералов. - *Геохимия*, 1963, № 6.
2. Глессстоун С., Лейдлер К.Д., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
3. Левский Л.К. Возраст и термическая история каменных метеоритов и минералов. *Геохимия*, 1964, № 7.
4. Левский Л.К., Апруб С.В. Масс-спектрометрическая установка для изучения диффузии газов из твердых тел, 1 Всес. конф. по масс-спектрометрии. Л., 1969.
5. Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. "Наука", 1971.
6. Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Д. *Метаморфические реакции и метаморфические фации*. М., 1962.
7. Шьюмон П. *Диффузия в твердых телах*. М., 1966.
8. Brandt S.B., Volkova I.V., Smirnoff V.H. Discordant absolute age values and their significance for the determination of temperatures and duration of roc forming proceses. *Ecl. Geol. Helv.*, 1970, 63, N 1.
9. Damon P.E. A theory of "real" K-Ar clocks. - *Ecl. Geol. Helv.* 1970, 63, N 1.
10. Davis G.L., Hart S.R., Tilton G.R. Some effects of contact metamorphism of zircon ages. - *Earth and Plan. Sci. Lett.* 1968, 5, N 1.
11. Doe B.R., Hart S.R. The effect of contact metamorphism of lead in potassium feldspars near the Eldora stock, Colorado. - *J. Geoph. Res.* 1963, 68, N 11.
12. Gast P., Hanson G. Effects of contact metamorphism on Rb - Sr system. - *Nucl. Geoph.*, 1963, 38, 25.
13. Hanson G.H., Gast P.W. Kinetic studies in contact metamorphic zones. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 31, 1967, N 7.
14. Harper C.T. On the interpretation of potassium-argon ages from precambrian shields and phanerozoic orogens. - *Earth and Plan. Sci. Lett.*, 1967, 3, N 2.
15. Hart S.R. The petrology and isotopic mineral age relations of a contact zone in the front renge Colorado. - *J. of Geology*, 1964, 72, N 5.
16. Mussett A.E. Diffusion measurements and the potassium argon method of dating. - *Geoph. - J. Roy. Astr. Soc.*, 1969, 18, N 3.
17. Naeser C.W. Fission track age relationships in a contact zone. Eldora, Colorado. *Dissert. Abs.*, 1968, 29, N 4.
18. Shieh Y. Oxygen, carbon, and hydrogen isotope studies of contact metamorphism. *Dissert. Abs.*, 1969, 30, N 2.
19. Shieh Y.N., Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope studies of contact metamorphism in the Santa. Rosa Range, Nevada and Other areas. - *Trans. Am. Geoph. Un.*, 1969, 50, N 4.
20. Wasserburg G. Diffusion phenomena in geochronology. - *Nucl. Geoph.*, 1963, 38, 52.
21. Westcott M.R. Loss of argon from biotite in a thermal metamorphism. - *Nature*, 1966, 210, N 5031.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ПОГРЕШНОСТЕЙ В КАЛИЙ-АРГОНОВОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА

Определению погрешностей калий-аргонового метода посвящено достаточное количество работ, которые дали много ценного для методики определения аргона в целом, а также при обосновании выбора стандарта, при определении оптимального разбавления, допустимой величины фона, оптимальной величины напуска и т.д. В основном эти работы были посвящены точности определения аргона, а не погрешности метода в целом. Из проведенных сверочных измерений эталонных образцов, а также из публикаций калий-аргоновых дат следует, что в понимании этого вопроса у разных авторов имеется разный и не всегда верный подход.

Нахождение объективной оценки погрешностей возрастных определений не самоцель. Введение элементов теории вероятностей в геохронологические исследования не только повышает объективность изучения временных закономерностей, но и позволяет решать ряд конкретных геологических задач, как, например, устанавливать принадлежность отдельного геологического события к совокупности ряда других событий или фактов, выявлять среди совокупности значений возраста статистически однородные совокупности, их размах (дисперсию) и одновременность или разновременность кульминаций событий, соответствующих этим совокупностям. Подробно решения подобных статистических задач изложены в работе Л.Н. Овчинникова и Р.И. Когана [1].

В настоящей работе мы попытаемся изложить по порядку в общем известные из теории погрешностей истины в приложении к калий-аргоновому методу и рекомендовать простейшие приемы определения погрешностей, применяемые в течение 10 лет в лаборатории изотопного анализа ИМГРЭ и в лаборатории абсолютного возраста Дагестанского филиала АН СССР.

Определение абсолютного возраста сводится к определению отношения аргона к калию. В настоящее время имеются таблицы, из которых по этому отношению можно определить возраст (см., например, [2] и [3]). Поэтому мы не будем раскрывать полную формулу, а определим абсолютную погрешность отношения как

$$\Delta \left(\frac{A}{K} \right) = \frac{\sqrt{K^2 \Delta A^2 + A^2 \Delta K^2}}{K^2} \quad (1)$$

где ΔA — погрешность измерения аргона, ΔK — погрешность измерения калия. Если количество аргона выражено в нмм³/г, то полученную величину следует умножить на коэффициент 1,467.

Таким образом, в вашей формуле не отражена погрешность измерения постоянных распада. Эта погрешность носит систематический характер, в одинаковой мере присуща всем лабораториям и не существенна для целей практической геохронологии.

ПОГРЕШНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛИЯ

Обычно этот вопрос не вызывает недоразумений, особенно в широко распространенном методе пламенно-фотометрического определения калия, вследствие простоты анализа и возможности многократного фотометрирования внут-

ри каждого опыта. Трехкратное повторение разложения пробы и многократное фотометрирование дают весьма устойчивую в течение ряда лет погрешность для определенных интервалов концентраций.

Ниже показаны ошибки измерения калия в зависимости от его содержания по многократно измеренным слепым пробам в течение 1968–72 г. в ИМГРЭ.

Содержание К, %	10 - 1,0	1,0 - 0,3	0,3 - 0,1	0,1 - 0,01
Относительная ошибка, %	2	3	5	7 - 10

В приведенных оценках погрешности заметное место занимают искусственные эталоны, полученные из эталонов Комиссии по определению абсолютного возраста, разбавленных в различных пропорциях чистым кварцем.

ПОГРЕШНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРГОНА

Это самый сложный методический вопрос. Трудоемкость определения аргона не дает возможности применения выборок, необходимых для статистической обработки, т.е. набора из 10–20 измерений. Обычно экспериментаторы ограничиваются трехкратным определением аргона и тем или иным способом оценивают погрешность своих измерений.

На наш взгляд, наиболее разумный подход к оценке погрешности предложен С.Б. Брандтом с сотрудниками [4, 5], в основу которого положена аппаратная погрешность. Здесь необходимо отметить, что большинство геохронологов к аппаратной погрешности относятся скорее как к предмету теоретических рассуждений, а не как к практически важной характеристике. В измерительной технике аппаратная погрешность используется весьма широко, она является составной частью различных ГОСТ'ов, ТУ.

Как известно, аппаратная погрешность, в сравнении со статистической должна быть минимальной. В случае, если на практике окажется, что статистическая погрешность меньше аппаратной, то это говорит лишь о хорошей воспроизводимости условий эксперимента. За оценку погрешности эксперимента в этом случае принимают аппаратную погрешность.

АППАРАТУРНАЯ ПОГРЕШНОСТЬ

Следуя С.Б. Брандту [5], определим относительную погрешность как

$$E = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \Delta \left[\left| \frac{1}{K_B - K_2} \right| + \left| \frac{K_B - K_3}{(K_3 - K_2)(K_B - K_2)} \right| + \left| \frac{K_B - K_2}{(K_3 - K_2)K_B - K_3} \right| + \left| \frac{K_2}{K_B(K_B - K_2)} \right| \right] \quad (2)$$

для метода изотопного разбавления с эталоном естественного изотопного состава, полученную в результате дифференцирования исходной формулы для расчета количества радиогенного аргона

$$Ar^{40} = \lambda \frac{(K_B - K_3)(K_B - K_2)}{(K_3 - K_2)K_B} \quad (3)$$

При использовании в качестве трассера моноизотопа - 38

$$E = \Delta \frac{\vartheta}{\vartheta} + \Delta \left[\left| \frac{K_2}{K_B(K_B - K_2)} \right| + \left| \frac{1}{K_B - K_2} \right| + \left| \frac{1}{K_3} \right| \right] \quad (4)$$

для наиболее распространенного варианта этого метода с исходной формулой

$$Ar^{40} = \vartheta \frac{K_B - K_2}{K_B K_3} \quad (5)$$

Во всех формулах общепринятые обозначения: ϑ - количество эталона, K_B - воздушное изотопное отношение Ar^{36}/Ar^{40} , K_2 - изотопный состав выделенного из образца аргона, K_3 - изотопное отношение разбавленного трассером аргона, Δ - абсолютная погрешность определения изотопных отношений, принимаемая одинаковой для всех изотопных отношений в данном опыте. Практически последняя величина зависит от интенсивностей токов и определяется индивидуально для каждого измерения как разбаланс потенциометрической схемы, приводящий к отклонению нуля прибора на одно деление. Флуктуации при этом должны быть пренебрежимо малы.

Графики для практического определения погрешностей по формулам (2) и (4) представлены на рис. 1 и 2 для $\Delta = 10^{-6}$ и изотопных коэффициентов, умноженных на 10^5 .

Поясним определение погрешности на конкретном примере. Измерялся эталон "Азия", навеска 1,002 г трассер - аргон воздушного состава в количестве $\vartheta = 3,96 \cdot 10^{-2}$ нмм³, погрешность измерения трассера 0,5%. Получены сле-

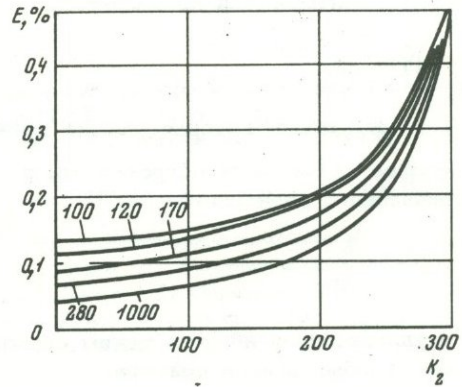
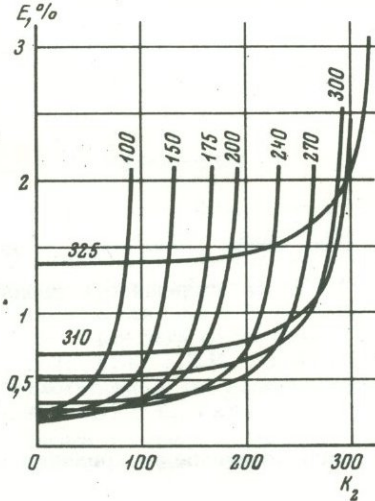


Рис. 1. График для определения относительной погрешности метода изотопного разбавления с трассером естественного изотопного состава в предположении $\Delta = 10^{-6}$ и $K_B = 338 \cdot 10^{-5}$

Рис. 2. График для определения относительной погрешности метода изотопного разбавления с трассером моноизотопом-38 в предположении $\Delta = 10^{-6}$ и $K_B = 338 \cdot 10^{-5}$

дующие изотопные коэффициенты при трех последовательных разбавлениях (первый столбец):

$K = 338,0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta = 1 \cdot 10^{-6}$				
$K_2^B = 67,3 \cdot 10^{-5}$	$\Delta = 2 \cdot 10^{-6}$				
$K_3^1 = 180,5 \cdot 10^{-5}$	$\Delta = 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \times 0,27\%$	$1,04\%$	$441 \pm 4,6$	} $443 \pm 3,5$
$K_3^2 = 226,0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta = 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \times 0,28\%$	$1,56\%$	$448 \pm 7,0$	
$K_3^3 = 252,0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta = 1 \cdot 10^{-6}$	$2 \times 0,30\%$	$2,10\%$	$444 \pm 9,3$	

По графику рис. 1 определяются относительные погрешности каждого разбавления (третий столбец), обусловленные только погрешностью масс-спектрометра, складываются с погрешностью эталонирования и получаются погрешности каждого разбавления (четвертый столбец). Для первого разбавления, как уже отмечено выше, погрешность эталонирования 0,5%, для второго она будет равна 1,0% и для третьего 1,5%, так как погрешности каждого эталонирования складываются с предыдущим. По формуле (3) вычисляются результаты измерений в нмм /г. 10^{-4} и им приписывается погрешность, переведенная из относительной в абсолютную (пятый столбец).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО ЗНАЧЕНИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Точность измерения аргона при последовательных разбавлениях различна. То же наблюдается и при проведении параллельных измерений. Поэтому следует пользоваться методом обработки результатов неравноточных измерений и вместо среднего арифметического брать весовое среднее:

$$X_{в.ср.} = \frac{X_1 P_1 + X_2 P_2 + \dots + X_n P_n}{P_1 + P_2 + \dots + P_n} \quad (6)$$

Веса p рассчитываются по известной формуле:

$$P_i = \frac{C}{S_i^2} \quad (7)$$

где C - постоянная, которая обычно выбирается так, чтобы значение p_k , соответствующее наименьшей погрешности, равнялась 1. Тогда погрешность среднего взвешенного определится как

$$S = \frac{S_k}{\sqrt{\sum P_i}} \quad (8)$$

Результат определенного таким образом среднего взвешенного приведен в шестом столбце нашего примера.

Чтобы иметь возможность статистической оценки, приведем результаты еще четырех измерений эталона "Азия", выполненных одно за другим на протяжении двух недель.

Навеска $0,565$ г, $\Delta = 2 \cdot 10^{-6}$	Навеска $2,207$ г, $\Delta = 3 \cdot 10^{-6}$
$447 \pm 4,4$	$433 \pm 5,6$
$452 \pm 9,3$	$437 \pm 7,8$
$438 \pm 13,6$	$430 \pm 12,3$
} $446 \pm 4,4$	} $434 \pm 4,2$

Навеска 1,503 г, $\Delta = 1 \cdot 10^{-6}$

$445^{+3,7}$
 $442^{+6,0}$
 $455^{+8,7}$ } $445^{+3,0}$

Навеска 1,436 г, $\Delta = 2 \cdot 10^{-6}$

$437^{+4,9}$
 $435^{+7,8}$
 $432^{+11,2}$ } $436^{+3,9}$

Количество радиогенного аргона здесь, как и в предыдущем примере, выражено в $\text{нмм}^3/\text{г} \cdot 10^{-4}$.

Вычислим статистическую погрешность по всем приведенным 15 замерам обычным способом, т.е., считая

$$S = t \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (9)$$

где t — коэффициент Стьюдента. Расчет дает $(441 \pm 5,0) \cdot 10^{-4}$ $\text{нмм}^3/\text{г}$.

Из приведенных конкретных примеров видно, что обычная статистическая погрешность при достаточно большой выборке ($n=15$) несколько меньше аппаратной погрешности единичных замеров и немного больше аппаратной погрешности, вычисленной при трех последовательных разбавлениях в одном измерении. В том и другом случае можно говорить об удовлетворительном совпадении, учитывая приближенный, оценочный характер статистики при малых n .

Таким образом, хотя аппаратная погрешность и не является строго погрешностью эксперимента, при малом количестве параллельных определений она является единственной объективной оценкой.

Возвращаясь к началу статьи, оценим оптимальные возможности калий-аргонового метода в смысле его точности. Если считать, что радиогенный аргон мы можем определить с точностью от 1 до 3%, а калий от 2 до 10%, то по формуле (1) мы можем получить следующие пределы погрешностей:

20^{\pm} (0,5-2,3), 100^{\pm} (2,3-14,0), 300^{\pm} (6,1-28), 1000^{\pm} (18-84),
 2000^{\pm} (27-125), 3500^{\pm} (35-165) млн. лет

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников Л.Н., Коган Р.И. О применении методов математической статистики в абсолютной геохронологии. Труды ИМГРЭ, 1971, вып. 2.
2. Тугаринов А.И. Геологу о методах определения абсолютного возраста горных пород. Госгеолтехиздат, 1961.
3. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. "Недра", 1970.
4. Амирханов Х.И., Брандт С.Б. Определение абсолютного возраста пород по радиоактивному превращению калия — 40 в аргон — 40. Махачкала. 1956.
5. Брандт С.Б., Габиров Ф.С., Батырмурзаев А.С. Определение радиогенного аргона в минералах методом изотопного разбавления. — В кн.: "Методы определения абсолютного возраста геологических образований, VI. "Наука", 1964.

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ КАЛИЯ В МИНЕРАЛАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В К—Аг ГЕОХРОНОЛОГИИ

Практическое применение геохронометрических данных столкнулось с проблемой расходящихся возрастов различных разновозрастных минералов. В связи с этим, возникла необходимость в изучении миграционных способностей материнских и дочерних продуктов, в частности, калия и аргона в минералах, используемых в К—Аг геохронологии.

Вопросу сохранности радиогенного аргона в минералах уделяется большое внимание [2,3,5,8,12], в то время как поведение калия в минералах остается малоизученным или почти неизученным. Только в работах [2,5,14] рассмотрены формы нахождения калия в полевом шпате. Поэтому, нами, наряду с исследованиями сохранности радиогенного аргона, исследуются также и миграционные способности калия при повышенных температурах и давлениях, ибо эти условия более или менее близки к естественным условиям залегания.

Исследования производились на двух разновозрастных минералах: полевом шпате (Карелия) — с содержанием калия — 10,48%, радиогенного аргона — 0,099 нмм³/г; лепидолите (Карелия), — с содержанием калия — 8,27%, радиогенного аргона — 0,118 нмм³/г — и глауконите (Эстония) — с содержанием калия — 6,36% и радиогенного аргона — 0,165 нмм³/г. Исследованные образцы подвергались тепловой активации в водной среде (дистиллированная вода) при давлениях до 8–10 кбар, в стальной бомбе рабочим объемом 15 см³, по методике, предложенной Х.И. Амирхановым и др. [2]. Нагрев бомбы осуществлялся в электрической печи сопротивления. Опыты проводились при температурах 300, 400, 500, 600 и 700°С. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Точность поддержания температуры в ходе опытов составляла ±5°С и осуществлялась потенциометром ПП-63. После такой обработки определялась концентрация в растворе K⁺ методом фотометрии пламени с применением монохроматора УМ-2 [10].

Для интерпретации результатов диффузионного эксперимента за основу было взято второе уравнение Фика

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C. \quad (1)$$

При малых значениях F_0 для изучения начальной стадии процесса диффузии удобнее пользоваться следующим видом решения уравнения (1)

$$\frac{C}{C_0} = 6 \sqrt{\frac{F_0}{\pi}} \quad - \text{ для сферически симметричной диффузии} \quad (2)$$

и

$$\frac{C}{C_0} = 2 \sqrt{\frac{F_0}{\pi}} \quad - \text{ для плоского одномерного случая диффузии,} \quad (3)$$

где C_0 и C — начальное и мгновенные значения концентраций, $F_0 = Dt/a^2$ — критерий Фурье, D — коэффициент диффузии, t — время, прошедшее с начала прогрева, a — радиус зерен [6].

Изотермы диффузии в координатах $(C/C_0, \sqrt{t})$ выражаются прямыми линиями, проходящими через начала координат. Коэффициент диффузии находится из уравнения (2) или (3), а при достаточно больших значениях F_0 — по

табл. 4,2; 4,5 [9]. По средним для изотерм коэффициентам диффузий определяется энергия активации

$$E = \frac{R \ln D_2/D_1 \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

Результаты экспериментальных данных сведены в табл. 1 и 2 и изображены графически (рис. 1,2,3), где Q_0 - начальная концентрация калия в образце, $Q_{\text{выд.}}$ - мгновенная концентрация калия в среде.

Таблица 1

Энергия активации E по средним для изотерм коэффициентам диффузий

T, °C	t, час	C, %	$\frac{C}{C_0}$	$\pi^2 F_0$	$\frac{D}{a^2}$ ср, сек ⁻¹	E, ккал/моль
Глаукоцит "Эстония"						
300	1	0,127	0,020	$0,313 \cdot 10^{-2}$	$0,91 \cdot 10^{-7}$	_____
	2	0,190	0,030	$0,707 \cdot 10^{-2}$		
	4	0,230	0,036	$1,190 \cdot 10^{-2}$		
	6	0,299	0,048	$1,810 \cdot 10^{-2}$		
	8	0,440	0,058	$2,64 \cdot 10^{-2}$		
	24	0,615	0,097	$7,360 \cdot 10^{-2}$		
						24,9
400	0,5	0,580	0,075	$0,439 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	_____
	1	0,680	0,100	$0,783 \cdot 10^{-1}$		
	2	0,930	0,140	$1,570 \cdot 10^{-1}$		
	4	1,070	0,178	$2,469 \cdot 10^{-1}$		
	6	1,365	0,216	$3,650 \cdot 10^{-1}$		
	8	1,660	0,263	$5,403 \cdot 10^{-1}$		
24	2,865	0,455	$16,130 \cdot 10^{-1}$			
						23,2
500	0,5	1,420	0,200	$3,140 \cdot 10^{-1}$	$1,746 \cdot 10^{-5}$	_____
	1	1,610	0,280	$6,150 \cdot 10^{-1}$		
	2	3,460	0,400	$12,60 \cdot 10^{-1}$		
	4	3,810	0,595	$23,50 \cdot 10^{-1}$		
	6	4,665	0,715	$40,04 \cdot 10^{-1}$		

$$C_0 = 6,36\%$$

Таблица 2

Энергия активации E по средним для изотерм коэффициентам диффузий

T, °C	t, час	Q выд., %	$\frac{Q_{\text{выд.}}}{Q_0}$	C, %	$\frac{C}{C_0}$	$\pi^2 F_0$	$\frac{D}{a^2}$ ср (сек ⁻¹)	E, ккал/моль
Полевой шпат								
400	0,5	0,470	0,045				$2,93 \cdot 10^{-10}$	_____
	2	0,817	0,078					
	3	1,05	0,100					
	5	1,21	0,119					
	8	1,40	0,135	0,09	0,0098	$8,45 \cdot 10^{-5}$		
	16	1,43	0,137	0,12	0,0131	$18,2 \cdot 10^{-5}$		
24	1,46	0,150	0,15	0,0163	$23,3 \cdot 10^{-5}$			
								25,6

$$Q_H = 1,31\%$$

$$C_0 = 9,17\%$$

Таблица 2 (продолжение)

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{час}$	$Q_{\text{выд.}}, \%$	$\frac{Q_{\text{выд.}}}{Q_0}$	$C, \%$	$\frac{C}{C_0}$	$\pi^2 F_0$	$\frac{D}{a^2} \text{ср.} (\text{сек}^{-1})$	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	
500	0,5	0,84	0,080	-	-	-	$3,42 \cdot 10^{-9}$	_____	
	2	1,59	0,152	-	-	-			
	3	1,98	0,182	-	-	-			
	5	2,32	0,221	0,22	0,0213	$3,99 \cdot 10^{-4}$			
	8	2,40	0,229	0,30	0,0358	$11,2 \cdot 10^{-4}$			
	16	2,48	0,237	0,38	0,0455	$18,2 \cdot 10^{-4}$			
	24	2,62	0,248	0,52	0,0622	$34,2 \cdot 10^{-4}$			
$Q_H = 2,1\%$ $C_0 = 8,38\%$								11,5	
600	0,5	3,24	0,310	-	-	-	$8,00 \cdot 10^{-9}$	_____	
	2	4,08	0,390	0,15	0,0229	$4,6 \cdot 10^{-4}$			
	3	4,16	0,397	0,23	0,0352	$10,8 \cdot 10^{-4}$			
	5	4,18	0,400	0,25	0,0382	$12,8 \cdot 10^{-4}$			
	8	4,29	0,410	0,36	0,0550	$26,4 \cdot 10^{-4}$			
	16	4,40	0,420	0,47	0,0719	$43,9 \cdot 10^{-4}$			
	24	4,50	0,430	0,57	0,0872	$66,6 \cdot 10^{-4}$			
$Q_H = 3,93\%$ $C_0 = 6,55\%$								55,6	
700	0,5	4,72	0,450	0,42	0,0629	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-7}$	_____	
	3	5,30	0,506	1,00	0,1610	$22,8 \cdot 10^{-3}$			
	5	5,61	0,536	1,31	0,2120	$39,4 \cdot 10^{-3}$			
	8	5,98	0,572	1,68	0,2720	$61,5 \cdot 10^{-3}$			
$Q_H = 4,3\%$ $C_0 = 6,18\%$ $Q_0 = 10,48\%$									
Лепидолит									
400	0,5	0,098	0,012	-	-	-	$1,53 \cdot 10^{-8}$	_____	
	1	0,100	0,012	-	-	-			
	2	0,199	0,024	-	-	-			
	6	0,370	0,045	0,167	0,0207	$3,37 \cdot 10^{-3}$			
	12	0,460	0,056	0,257	0,0320	$8,02 \cdot 10^{-3}$			
	24	0,495	0,060	0,292	0,0360	$10,20 \cdot 10^{-3}$			
$Q_H = 0,203\%$ $C_0 = 8,067\%$								30,9	
500	0,5	0,538	0,065	0,083	0,0106	$0,095 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-7}$	_____	
	1	0,770	0,093	0,315	0,0403	$0,126 \cdot 10^{-2}$			
	2	0,980	0,119	0,425	0,0543	$0,229 \cdot 10^{-2}$			
	6	1,340	0,162	0,885	0,1095	$9,40 \cdot 10^{-2}$			
	12	1,750	0,211	1,295	0,1657	$21,5 \cdot 10^{-2}$			
	24	2,230	0,217	1,775	0,2250	$39,7 \cdot 10^{-2}$			
$Q_H = 0,455\%$ $C_0 = 7,815\%$									

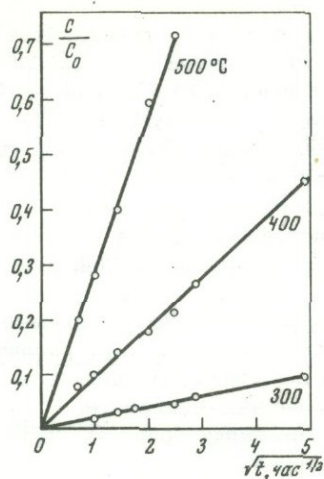


Рис. 1.

Рис. 1. Кривые выделения калия из глауконита "Эстония"

Рис. 2. Кривые выделения калия из карельского полевого шпата

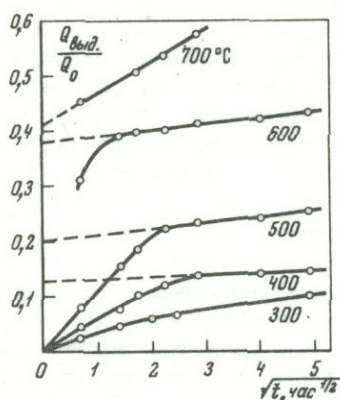


Рис. 2.

Рис. 3. Кривые выделения калия из карельского лепидолита

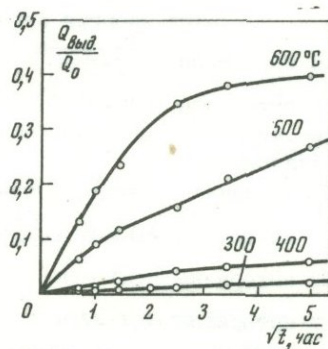


Рис. 3.

Анализ полученных данных показал, что выделение калия из глауконита (см. рис. 1, табл.1) напоминает процесс плавного выделения, соответствующий процессу объемной диффузии, и экспериментальные точки каждой изотермы ложатся на прямую линию согласно соотношению (3).

Совершенно иная картина наблюдается при исследовании полевого шпата (см. рис. 2). Экспериментальные кривые для 400°, 500° и 600°C отличаются от прямой, предсказываемой формулой (2). Первоначальное интенсивное выделение поверхностного калия в течение первых часов эксперимента сменяется стационарным процессом, аппроксимирующимся прямой линией, не проходящей через начало координат. Очевидно, здесь происходит наложение двух процессов; низкоактивационного выделения поверхностного калия ($E_{300-400} = 10,8$ ккал/моль) и плавного выделения, отождествляемого с объемной диффузией. Видимо, в полевом шпате калий находится в двух положениях, в устойчивом и неустойчивом. Следовательно, диффузионные прямолинейные участки изотерм, не исходящие из начала координат, отсекают на оси ординат отрезки, которые дают значение нестабильной зоны Q_H . Отнимая ее от общего выделенного количества за каждое определенное время, получим в новых координатах C/C_0 , \sqrt{t} прямые линии, исходящие из начала координат согласно соотношению (2). Здесь $C = Q_{\text{выд}} - Q_H$, $C_0 = Q_0 - Q_H$. Изотерма для 700°C в отличие от других изотерм прямолинейна. Видимо, здесь происходит мгновенное выделение поверхностного калия и затем идет объемная диффузия. Поэтому, за границу неустойчивой зоны для исследуемого образца, очевидно, следует брать то количество калия, которое соответствует отсекаемой величине $Q_{\text{выд}}/Q_0$ изотермы для 700°C. Следовательно, для данного полевого шпата при общем содержании калия, равном 10,48%, доля поверхностного калия равна 4,3%.

Аналогичная картина получена и для лепидолита, только при 600°C выделение его идет слишком бурно и диффузионный участок выделить трудно.

На рис. 2 и 3 видно, что Q_{II} (500°C) для лепидолита составляет 4,4% от общего содержания калия, в то время как эта же величина для полевого шпата равна 20% от общего содержания. Следовательно, нестабильная зона лепидолита намного меньше, чем у полевого шпата, а для глауконита эта зона отсутствует. Это и ясно, так как слюды обладают более совершенной структурой, чем полевые шпаты [9]. Тот факт, что полевой шпат имеет более "рыхлую" структуру, подтверждается и поведением радиогенного аргона для этих минералов. Так, величина нестабильной зоны радиогенного аргона для полевого шпата составляет 20% от общего содержания, в то время как для двух других минералов она не обнаружена.

Далее, подставляя значения C/C_0 в формулы (2) и (3), находим среднее D/a^2 для различных изотерм. Зная коэффициенты диффузии для двух различных изотерм, вычисляем по формуле (4) энергию активации. В табл. 1 и 2 дан подробно расчет D/a^2 и E для всех изотерм данных минералов.

Для глауконита получены два очень близких, в пределах точности эксперимента, значения энергии активации:

для интервала 300–400°C – 24,9 ккал/моль;

для интервала 400–500°C – 23,2 ккал/моль.

Для лепидолита получена энергия активации, для интервала 400–500°C – 30,9 ккал/моль.

Для полевого шпата получены три значения энергии активации:

для интервала 400–500°C – 25,6 ккал/моль;

для интервала 500–600°C – 11,5 ккал/моль;

для интервала 600–700°C – 55,6 ккал/моль.

Эти скачки значений энергии активации для полевого шпата, видимо, обусловлены изменением механизма диффузии, вызванного перестройкой решетки при термодинамическом воздействии.

Полученные нами диффузионные параметры (т.е. коэффициенты диффузии и энергии активации) находятся в удовлетворительном согласии с данными работ [1, 4, 13, 14].

Для выяснения вопроса о возможности потерь калия в данных минералах за геологическое время, воспользуемся уравнением распада диффузии

$$C = \text{const} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \frac{\exp(-n^2 \pi^2 F_0) - \exp(-\lambda t)}{1 - n^2 \pi^2 \cdot F_0 / \lambda t} \quad (4)$$

В частности, когда критерий Фурье F_0 мал и $F_0 / \lambda t \ll 1$, диффузией калия можно пренебречь и уравнение (4) переходит в обычное уравнение радиоактивного распада. Из табл. 3 видно, что вычисленные значения $F_0 / \lambda t$ удовлетворяют упомянутым выше условиям и, следовательно, дают возможность судить о полной сохранности аргона и калия в глауконите и лепидолите за геологическое время при температуре залегания и достоверности цифр их возраста, полученных К-Аг методом.

В случае же полевого шпата наблюдается нарушение $\text{Ar}^{40}/\text{K}^{40}$ отношения за счет потери аргона. Очевидно, чтобы восстановить аргонокалиевое отношение в полевом шпате, необходимо из общего содержания калия вычесть долю калия, соответствующую нестабильному аргону. Возраст полевого шпата, вычисленный по общему Ar^{40} и K , составляет 236 млн. лет, в то время как учет этих зон дает 311 млн. лет. Для одновозрастного лепидолита эта величина равна 344 млн. лет, для глауконита – 583 млн. лет.

Учет нестабильных зон минералов с заметной потерей аргона дает возможность ликвидировать в какой-то степени кажущееся омоложение возраста. Ис-

следование минералов в кислых и щелочных средах; при повышенных Р и Т внесет дополнительную информацию о поведении калия в минералах. Работа в этом направлении ведется и о результатах будет сообщено в дальнейшем.

Авторы глубоко признательны чл.-корр. АН СССР Х.И. Амирханову, под руководством которого была выполнена настоящая работа.

Таблица 3

Значение критерия Фурье (F_0/λ) в минералах при температуре залегания полученных К-Аг методом

Минералы	Температура (°К)			
	300	573	673	773
1	2	3	4	5
Полевой шпат	$1,31 \cdot 10^{-16}$	-	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$
Лепидолит	$9,35 \cdot 10^{-14}$	-	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$
Глауконит	$5,7 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$	1,33

Таблица 3 (окончание)

Минералы	Температура (°К)		D_0 , см ² /сек	$D_{300 \cdot k}$, см ² /сек
	873	973		
	6	7	8	9
Полевой шпат	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$0,95 \cdot 10^{-1}$	$0,95 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-25}$
Лепидолит	0,75	-	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-24}$
Глауконит	-	-	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-19}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов В.А., Анфилогов В.Н. Изучение фазовых отношений в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 . Ежегодник (1969) Сибирского института геохимии, Иркутск, 1970.
2. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Радиогенный аргон в минералах и горных породах Махачкала, 1960.
3. Батырмурзаев А.С. Повышение чувствительности и точности масс-спектрометрических методов изучения диффузии и десорбции радиогенного аргона в кристаллических структурах минералов, Канд. дисс. Махачкала, 1969.
4. Бейли А. "Сравнение низкотемпературной и высокотемпературной диффузии натрия в альбите". Экспресс-информация "Эксперимент и методы в минералогии и геохимии", 1972, № 3.
5. Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Потери радиогенного аргона в калинатриевых шпатах при тепловой активации. - Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 12.
6. Виар Ж., Сабатье Г. Явление переноса в тектосиликатах. Очерки, физико-химическая петрография, 1. "Наука", 1969.
7. Вороновский С.Н., Магомедов Ш.А. Диффузия продуктов радиоактивного распада в монацитах. - Геохимия, 1969, № 2.

8. Герлинг Э.К. Современное состояние аргонного метода определения возраста. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1960.
9. Лыков А.В. "Теория теплопроводности. Гостехиздат, 1952.
10. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1967.
11. Рубинштейн М.М. Аргонный метод в применении к некоторым вопросам региональной геологии. Тбилиси, 1967.
12. Сардаров С.С. Сохранность радиогенного аргона в микроклинах. - Геохимия, 1957, № 3.
13. Челищев Н.Ф., Наджарян В.Н. Кинетика реакции альбитизации микроклина. Кинетика и динамика геохимических процессов (Труды первого семинара по кинетике и динамике геохимических процессов). М., 1971.
14. Witt H. Selbstdiffusion von K^+ - Ionen in KCl-Kristalle. Zeitschrift für Physik, 126, 719. 30 августа 1949 г.

РЕАКТОР ДЛЯ ТРЕНИРОВКИ И ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИХ ВОЗРАСТА КАЛИЙ-АРГОНОВЫМ МЕТОДОМ

Кроме радиогенного аргона 40 из пород и минералов выделяется атмосферный аргон 36, 38 и 40. Считая изотопный состав его постоянным, атмосферную часть аргона 40 отделяют по изотопу 36. Хотя современные масс-спектрометры и позволяют с высокой точностью определять отношения изотопов аргона, а методами изотопного разбавления удается измерить малые абсолютные количества их с небольшой погрешностью, однако, при переходе от аргона 36 к атмосферному аргону 40 эта погрешность возрастает в 295,5 раз (отношение изотопов 40/36 в атмосферном аргоне). Поэтому атмосферный аргон резко ограничивает чувствительность и точность анализа радиогенного аргона [1,3-5,8-10, 15, 17-19, 27, 30]. Количественная оценка [15, 30] показывает, что при 50% воздушного аргона погрешность определения радиогенного аргона в три раза, при 70% в 6 раз, а при 90% уже в 21 раз больше погрешности измерения отношения изотопов аргона на масс-спектрометре. Снижение атмосферной составляющей является наиболее эффективным мероприятием для повышения чувствительности, точности и разрешающей способности калий-аргонового метода.

Источниками атмосферного аргона могут быть: недостаточная герметичность установки; остатки атмосферы в объеме установки; десорбция с внутренних поверхностей установки и сами образцы. Герметичность легко контролируется масс-спектрометром, настроенным на гелий. Применением высоковакуумных насосов и прогревом установки ликвидируются два следующих источника.

С образцом атмосферный аргон может поступать как адсорбированным на его поверхности (контаминация с атмосферой при подготовке проб), так и захваченным при кристаллизации минералов различными нарушениями решетки. Некоторые исследователи [11, 19, 21] подвергают сомнению возможность такого захвата, однако ряд факторов, в том числе анализ включений в минералах, подтверждает это [24, 29, 30]. Увеличение поверхности образца при растирании до зерен в 5-30 μ приводит к увеличению количества адсорбированного атмосферного аргона [29]. Г.Д. Афанасьев и др. [8] для снижения воздушного аргона рекомендуют при датировке молодых образований использовать калиевые полевые шпаты, а не слюды, так как адсорбционная способность их меньше.

Энергия связи адсорбированного аргона гораздо меньше энергии активации диффузии его из решетки [21], а скорость десорбции значительно больше скорости диффузии, поэтому адсорбированный атмосферный аргон может быть удален с поверхности без потери радиогенного аргона. Для ускорения десорбции образцы нагревают до 200-400 $^{\circ}$ C (тренировка). Более высокие температуры могут привести к потере радиогенного аргона. Однако, как отмечают Г.Д. Афанасьев и др. [8], можно пойти на потерю нескольких процентов радиогенного аргона, чтобы избавиться от большого количества воздушного аргона. Важен точный контроль температуры тренировки, поэтому предпочтительны внешние нагреватели, так как внутренний нагрев в условиях высокого вакуума может приводить к локальным перегревам [27]. Однако эффективная передача тепла образцам при этом возможна лишь при непосредственном контакте их с нагреваемой стенкой. Отсутствием такого контакта (образцы тренировались в молибденовых чашечках, подвешенных на тонкой проволочке в вакууме в кварцевой трубе, нагреваемой снаружи), вероятно, объясняется то, что в работах М.М. Араке-

лянц [3] и М.М. Аракелянц и А.М. Борсук [4] можно заметить корреляцию абсолютного количества воздушного аргона с величиной навески. Экстраполяция средних (для групп навесок) содержаний воздушного аргона к "нулевой навеске" дает значение фона установки, совпадающее с результатом холостого опыта [4]. Тот же эталон 1/65 после тренировки в контакте с нагретой стенкой, не показывает зависимости количества атмосферного аргона от навески [19].

Обнаружить воздушный аргон, заносимый образцом, возможно лишь благодаря низкому фону самой установки [3, 4, 19], иначе невозможно заметить корреляцию атмосферного аргона с величиной навески [11, 16]. Благодаря низкому фону установки ($Ar^{40} < 1 \times 10^{-7} \text{ см}^3$) и масс-спектрометра ($40 < 10^{-9} \text{ см}^3$) замечена корреляция количества воздушного аргона с состоянием геологической сохранности образцов [30], хотя и несколько смазанная из-за различия условий тренировки отдельных образцов. Различие в тренировке можно заметить и в работе М.М. Аракелянц и А.М. Борсук [4], где для малых навесок эталона 1/65 (0,05 г) она более полная.

Высокочастотный индукционный нагрев, примененный в 1949 г. Э.К. Герлингом [12], позволяет быстро достигать высоких температур, но при этом требуется мощная (20–30 квт) и громоздкая установка [1, 2, 27] и дополнительная независимая система для образцов.

В зарубежных установках [30] образцы помещают в горизонтальную стеклянную трубку, нагреваемую извне трубчатой печью. При этом обеспечен непосредственный контакт их с горячей стенкой.

В реакторах Дагестанского филиала АН СССР [1], разновидности которых применяются в Геологическом институте АН СССР, ИГЕМ АН СССР, ЛАГЕД АН СССР и ВСЕГЕИ, образец плавится спиралью из молибденовой (вольфрамовой) проволоки, помещенной вместе с пробой внутри корундизового тигля. При таком хорошем контакте нагревателя с образцом и малом рассеянии тепла система электропитания проста, экономична и компактна. Однако здесь есть крупный недостаток – затруднена тренировка образца, тигля и спирали, ибо внешний нагрев реактора не может обеспечить ее, а прогрев внутренней спирали опасен из-за возможности локальных перегревов и потери радиогенного аргона [14, 27]. Все это в равной мере относится и к реактору, разработанному в Лаборатории докембрия АН СССР совместно с СКБ АП АН СССР [13].

Г.Х. Чеджемов предложил конструкции реактора с тренировочной трубкой, чертеж которого приведен на рис. 1.

Пробы взвешиваются на алюминиевой фольге толщиной около 10μ и заворачиваются в нее в виде шариков. Если материал пробы при нагреве выше 660°C "стреляет" в результате вслучивания, растрескивания или декрепитации, то добавляется оболочка из никелевой фольги. Пробы по 15–20 штук закладываются вместе с толкателем из железа (11) в стеклянную тренировочную трубку (8), приваренную через ковар к крышке реактора из нержавеющей стали (6). Перемещение образцов производится извне магнитом и для никелевой фольги толкателя не требуется. Крышка (6) прижимается шестью болтами М10 через алюминиевое кольцо к основанию реактора (12), на котором установлена металлическая подставка (7) с корундизовым основным (1) и изолирующим (4) тиглями и тепловой экран (5) с воронкообразным верхом. Внутри тигля (объем 25 см^3) по всей высоте стенок и снаружи на половину высоты у дна размещены две секции спирали (2), (3) из вольфрамовой проволоки ($\phi 1 \text{ мм}$). Соединяются они через отверстие в дне тигля скручиванием плоскогубцами при легком нагреве газом. Для отверстия в дне тигля делаются алмазной пилой два крестообразных надреза и место пересечения их выбивается керном. Спирали навиваются на конической оправе на токарном станке при подогреве газом и затем очищаются от волоочильной смазки электроотравлением в растворе NaOH. Один конец секции спирали присоединяется к электровыводу в вакуум (14), другой к заземленному основанию реактора. Электроконтакты должны быть надежными, так как при искрении выделяются лишние газы и возможно частичное поглощение аргона.

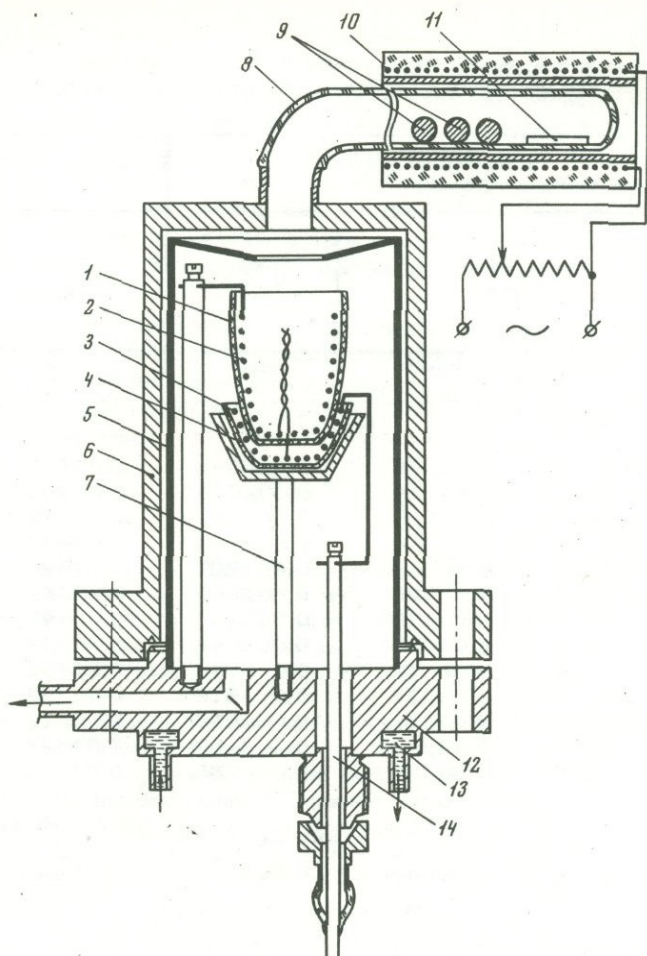


Рис. 1. Схема реактора для тренировки и плавления образцов пород и минералов при определении их возраста калий-аргоновым методом

1 - корундизовый тигель; 2 - вольфрамовая (основная); 3 - вольфрамовая спираль (вспомогательная); 4 - половинка корундизового тигля; 5 - тепловой экран (нержавеющая сталь); 6 - крышка реактора (нержавеющая сталь); 7 - подставка (нержавеющая сталь); 8 - трубка тренировки образцов (стекло или кварц); 9 - образцы, упакованные в алюминиевую фольгу; 10 - печь тренировки образцов; 11 - толкатель (мягкое железо); 12 - основание реактора (нержавеющая сталь); 13 - водяное охлаждение; 14 - электроввод в вакуум

Реактор позволяет полностью обезгаживать спираль и тигель, проводить легко контролируемую и надежную тренировку образцов, быстро достигать внутри тигля температуры до 2050°C (корундиз плавится). Питание спирали осуществляется от сети через автотрансформатор (2 квт) и разделительный понижающий трансформатор. Обезгаживание тигля, спирали и экрана проводится внутренним нагревом, а крышки - извне газом. Образцы тренируются при высоковакуумной откачке при 250°C 8-10 часов. Нагрев внешней трубчатой печью (10) эффективен, так как образцы в фольге лежат непосредственно на горячей стенке. Обезгаживание и тренировка заканчиваются после исчезновения масс 36 и 40 в горячем состоянии (контроль по масс-спектрометру). После этого реактор отсоединяется от насосной системы и один образец с помощью магнита забра-

Таблица

Результаты измерений радиогенного аргона в микронавесках эталонных проб при испытании реактора с тренировочной трубкой

Навеска	Содержание аргона			Сравнение содержаний Ar^{40} рад		
	Ar^{40} рад		Ar^{40} возд	Ar^{40} рад	Отклонения	
	нмм ³	нмм ³ г	нмм ³	нмм ³ г	част-ные	сред-ние
г	нмм ³	нмм ³ г	нмм ³	нмм ³ г	%	%
Эталон 1/65 [7]						
0,005000	0,0002343	0,04686	0,004688	0,04442	+5,5	
0,005020	0,0002166	0,04314	0,002476	0,04442	-2,9	
0,010041	0,0004453	0,04435	0,003294	0,04442	-0,2	
0,050146	0,002180	0,04348	0,004186	0,04442	-2,1	
0,050020	0,002195	0,04389	0,004207	0,04442	-1,2	
0,050010	0,002165	0,04329	0,002357	0,04442	-2,5	
0,053870	0,002419	0,04490	0,001988	0,04442	+1,1	-0,8
0,051195	0,002222	0,04339	0,003612	0,04442	-2,3	
0,100000	0,004321	0,04321	0,01074	0,04442	-2,7	
0,100000	0,004328	0,04328	0,003819	0,04442	-2,6	
0,100000	0,004416	0,04416	0,003516	0,04442	-0,6	
0,100000	0,004509	0,04509	0,003107	0,04442	+1,5	
0,100000	0,004380	0,04380	0,003205	0,04442	-1,4	
Мусковит Берн-4М [6]						
0,398115	0,002619	0,006580	0,007613	0,006454	+1,9	
Мусковит Р-207 [28]						
0,08444	0,002564	0,03036	0,005424	0,0282	+7,7	

сывается в тигель, где производится его плавление. В одном тигле, без вскрытия реактора, производится плавка до 20 образцов, что резко повышает производительность и качество анализов. Фольга, предохраняющая образцы от выброса из-за растрескивания и выдувания при откачке [19, 20, 26], позволяет анализировать пылевидный материал. Кварцевая тренировочная трубка дает возможность удобно исследовать потери радиогенного аргона из пород и минералов при ступенчатом нагреве.

Реактор испытан на эталонных образцах при очень малых навесках. Использовались швейцарские весы М-5 фирмы Mettler (погрешность $2 \cdot 10^{-6}$ г).

Очистка аргона велась на иодидном титане и ловушке с жидким азотом. В качестве эталона при изотопном разбавлении использовался аргон особой чистоты с воздушным отношением изотопов. Дазировка его осуществлялась компрессионным манометром Мак-Леода с шлифованными каналами капилляров и совмещенными мерными объемами [23]. Погрешность дозирования малых количеств аргона (0,002 нмм³) не превышала 0,5%. Измерение отношения изотопов проводилась на масс-спектрометре МИ-1305. Для повышения стабильности и точности проведена оптимальная юстировка его ионного источника [25, 31]. В результате чего измеряемое отношение изотопов эталонного аргона ($40/36$) сохранялось длительное время (более полугодя) постоянным до четвертой значащей цифры. Для сравнения заметим, что в результате нашей юстировки [31] немецкого масс-спектрометра GD-150, где измерения производятся однолучевым методом с разверткой по ускоряющему напряжению, получено за время с

1.7. 1969 по 21.1. 1971 г (N=46) среднее отношение изотопов 40/36, равным 300,37, с рассеянием от 293,4 до 307,6 ($\pm 2,4\%$). Стандартное отклонение от среднего значения составило 1%. Отсюда видно, что юстировка источника особенно эффективна для измерений без развертки или при развертке магнитным полем, что связано с постоянством условий в источнике. Поправка на расход аргона, экстрагированного из образца, при замере отношения изотопов вводилась по ранее разработанной методике [22].

Результаты анализов приведены в таблице. Даже при очень малых навесах и очень малом количестве радиогенного аргона получено хорошее совпадение с литературными данными.

Испытание реактора показало, что и при использовании в качестве эталона воздушного аргона (а не трасера моноизотопа аргона 38) и без индукционного нагрева реактор позволяет проводить измерения радиогенного аргона в породах и минералах с большой чувствительностью и точностью, обеспечивая низкий фон атмосферного аргона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амирханов Х.И., Брандт С.Б. Определение абсолютного возраста пород по радиоактивному превращению калия 40 в аргон 40. Махачкала, 1956.
2. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Иванов В.С., Тружников М.С. О методике масс-спектрометрического определения радиогенного аргона в горных породах. - Труды шестой сессии комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1960.
3. Аракелянц М.М. Калий-аргоновое датирование неоген-антропогенных магматических образований. Автореф. канд. дисс. М., 1969.
4. Аракелянц М.М., Борсук А.М. Опыт калий-аргонового датирования миоцен-антропогенных магматических пород на примере большого Кавказа. - Труды XV сессии комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. "Наука", 1970.
5. Афанасьев Г.Д. Некоторые итоги и перспектива исследований по проблеме абсолютного датирования в геологии. - Труды XV сессии комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. "Наука", 1970.
6. Афанасьев Г.Д. и др. Результаты анализов эталонных геохронологических проб. - Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 4.
7. Афанасьев Г.Д., Зыков С.И. Итоги сверки эталонной пробы 1/65 в геохронологических лабораториях СССР. - Труды XV сессии комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций при ОНЗ АН СССР. "Наука", 1970.
8. Афанасьев Г.Д., Иванов И.Б., Шанин Л.Л. Возраст верхнетретичных изверженных пород, определенный калий-аргоновым методом. - В кн.: Абс. возр. геол. формаций. "Наука", 1964.
9. Брандт С.Б., Габибов Ф.С., Батырмурзаев А.С. Определение радиогенного аргона в минералах методом изотопного разбавления. - В кн.: Методы опр. абс. возр. геол. образований. "Наука", 1964, вып. VI.
10. Вороновский С.Н., Батырмурзаев А.С., Габибов Ф.С. Методы повышения чувствительности масс-спектрометрической аппаратуры для измерения радиогенного аргона. - Бюлл. комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. "Наука", 1967, вып. VIII.
11. Гельман О.Н. К вопросу применения объемного метода определения содержания радиогенного аргона в минералах. - Радиохимия, 1961, 3, № 2.
12. Герлинг Э.К. Современное состояние аргонного метода определения возраста и его применение в геологии. Изд-во АН СССР, 1961.
13. Либман М.Л., Самойленко Н.К., Толстихин Н.Н., Шуколюков Ю.А. Система для выделения благородных газов из пород и минералов. - Бюлл. комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. "Наука", 1967, вып. VIII.
14. Мурина Г.А. Некоторые вопросы методики определения аргона объемным методом. - Материалы к III семинару по методам опр. абс. возр. минералов и горных пород. Л., 1967.
15. Мурина Г.А. Оценка надежности экспериментальных данных методами математической статистики. Материалы к III семинару по методам опр. абс. возр. минералов и горных пород. Л., 1967.

16. Рубинштейн М.М. Аргонный метод в применении к некоторым вопросам региональной геохимии. Изд-во "Мешинереба", Тбилиси, 1967.
17. Сардаров С.С. Новый реактор для выделения и очистки радиогенного аргона. - Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 4.
18. Сардаров С.С. Усовершенствованный метод изотопного разбавления для определения содержания радиогенного аргона в геологических образованиях. - Труды V сессии комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1958.
19. Сардаров С.С. Разработка и усовершенствование метода и установок для определения радиогенного аргона в минералах Автореф. докт. дисс. Баку, 1971.
20. Сардаров С.С., Анохина Л.К., Омаров О.А. Новое в методике определения радиогенного аргона в глауковитах. - В кн.; опр. абс. возр. геол. образований. - "Наука", 1964, вып VI.
21. Сардаров С.С., Шахпазов И.М., Исрапилов К.М. Определение "примесей" воздушного аргона в минералах. - В кн.: "Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. Тезисы докладов XVI сессии. М., 1969.
22. Чеджемов Г.Х. К методике анализа радиогенного аргона в минералах изотопным разбавлением. - Мин. сб. Львовск. ун-та, 1965, № 19, вып. 1.
23. Чеджемов Г.Х. Интегральный метод прямого масс-спектрометрического измерения радиогенного аргона в минералах. - Материалы к III семинару по методам опр. абс. возр. минералов и горных пород, Л., 1967.
24. Чеджемов Г.Х. О возможных критериях отличия радиогенного аргона от аргона, захваченного при кристаллизации минералов. - Мин. об. Львовск. ун-та, 1968, № 22, вып. 1.
25. Чеджемов Г.Х. К вопросу о прямых измерениях масс-спектрометром малых количеств изотопов интегральным методом. - Материалы I Всесоюзн. конференции по масс-спектрометрии. Ленинград, 1969.
26. Чернышев И.В. и Шанин Л.Л. О влиянии представительности проб на точность определения возраста калий-аргоновым методом. - В кн.: Абс. возраст геол. формаций. "Наука", 1964.
27. Шанин Л.Л., Аракельянц М.М., Чернышев И.В. Определение радиогенного аргона методом изотопного разбавления. - Материалы к III семинару по методам опр. абс. возр. минералов и горных пород, Л., 1967.
28. Lanphere M.A., Dalrymple G.B. K-Ar and Rb-Sr measurements on P-207 the U.S.G.S. Interlaboratory Standard Muscovite. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, N 31.
29. Lippolt H.J. Die Zusammensetzung des Überschuss-Argon in Schwarzwälder Flussspaten. - Z. Naturforschung, 1966, 21a, H.7.
30. Todt W. Kalium-Argon-Altersbestimmungen an mitteleuropäischen miozänen Vulkaniten bekannter paläomagnetischer Feldrichtung. Inaugural-Disson. Heidelberg, 1971.
31. Tshedjemov G., Todt W., Lippolt H.J. Optimale Justierung der Ionenquelle bei Gas-Massen-Spektrometern. - International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1972, N 9.

О ЗАДАЧАХ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЧЕТВЕРТИЧНОГО ПЕРИОДА

Весной 1971 г., по инициативе покойного В. В. Чердынцева при Комиссии по определению абсолютного возраста была создана секция возраста молодых образований, задача которой состоит в усилении координации лабораторий, занимающихся датированием молодых объектов и укреплении творческой связи их с геологами четвертичниками.

Потребность создания Секции была вызвана двумя обстоятельствами.

Во-первых, существенным отличием радиологических методов датирования древних дочетвертичных и молодых четвертичных формаций. Первые, как известно, опираются на сравнение количества накопленного продукта распада и материнского радиоактивного вещества. В молодых объектах стабильных продуктов распада успевает накопиться так мало, что они не доступны количественной оценке. При определении возраста молодых образований используется только распад радиоэлементов. При этом период полураспада их должен быть сравним с продолжительностью исследуемого интервала времени. А таких радиоэлементов, пригодных для датирования, в природе очень мало.

Кроме того, обычные объекты используемые для дочетвертичной хронологии, как правило, недоступны для определения возраста четвертичных образований. Есть и другие специфические особенности методов датирования молодых объектов, которые существенно отличают их от прочих радиологических методов.

Второе обстоятельство, определившее целесообразность создания данной секции, заключается в насущной задаче, которая стоит сейчас перед радиологами и геологами-четвертичниками, создания шкалы абсолютного летоисчисления или точнее, радиохронометрической шкалы для четвертичного периода.

Огромный размах современных исследований, направленных на изучение четвертичных образований континентов, островов и океанов, влечет за собой необходимость широких внутри- и межконтинентальных корреляций, опирающихся на строго объективные критерии, в первую очередь, данные абсолютной хронологии. Имея надежную радиометрическую шкалу, геологи получают возможность не только уточнить стратиграфию четвертичных отложений, но и сравнить одновременно протекавшие геологические и другие природные процессы на отдаленных друг от друга территориях. А это, несомненно, является залогом к пониманию истинных закономерностей развития нашей планеты в последний этап ее формирования.

Продолжительность четвертичного периода оценивается некоторыми исследователями около 1 млн. лет, а большинством — в 2–2,5 млн. лет. Но, независимо от того, где проводить нижнюю границу четвертичной системы — интервал, с которым мы имеем дело, т.е. первые сотни тысяч или первые миллионы лет — является, пожалуй, наиболее трудным для датирования радиологическими методами.

Действительно, наиболее надежная и лучше всего разработанная радиоуглеродная шкала охватывает лишь часть этого интервала — не более 50 000 последних лет. Калий-аргоновый метод, несмотря на успехи и на весьма широкое применение его сейчас на западе и у нас, дает хорошие результаты только при датировании позднечетвертичных и раннечетвертичных образований. Но, чем моложе даты, тем менее они надежны. И до последнего времени он остается мало пригодным для определения возраста первых десятков и сотен тысяч лет, хотя и достигнуты немалые успехи и предприняты известные попытки в этом направлении. Иными словами, достоверность К-Аг дат, в противоположность C^{14} -датам, имеет не обратную, а прямую зависимость от возраста.

Таким образом, несмотря на успехи обоих методов, до сих пор не удается сомкнуть эти две радиометрические шкалы. Средняя часть интервала времени, в который ложится четвертичный период, до последних лет оставалась незаполненной.

За последнее десятилетие усилия многих ученых и, в первую очередь В.В. Чердынцева, были направлены на разработку комплекса методов, опирающихся на продукты распада тяжелых радиоэлементов.

Однако, по мере того как этот метод стал все шире и шире применяться у нас, и за рубежом, стали постепенно выявляться значительные трудности и некоторая ограниченность его использования для целого ряда объектов. В первую очередь, это относится к некоторым континентальным образованиям, в частности, к ископаемым костям и карбонатным соединениям, на которые первое время возлагали большие надежды. Очень большие трудности встречает этот метод и при датировании морских раковин, о чем В.В. Чердынцев писал в своей монографии Уран-234. Это же убедительно показано в последней обстоятельной работе Кауфмана, Брёккера, Ку и Тарбера, посвященной специально этому вопросу. В результате многолетних экспериментальных исследований тяжелых радиоэлементов и датирования широкого круга объектов континентального, вулканического и морского происхождения, В.В. Чердынцев, а с ним и ряд крупнейших зарубежных исследователей, некоторые из которых только что были упомянуты, пришли к твердому заключению, что наиболее надежным материалом для датирования по неравновесному урану могут служить морские кораллы, представляющие собой замкнутую систему, исключаящую миграцию радиоэлементов. В настоящее время именно по кораллам получены наиболее достоверные и хорошо сходящиеся между собой даты. Недостатком этого материала, кроме ограниченности его распространения в природе, является то, что интенсивный рост кораллов происходит при стабильном и высоком стоянии уровня моря, которое совпадало в прошлом с теплым межледниковыми эпохами. Кораллы, таким образом, практически недоступны для датирования ледниковых эпох, во время которых уровень Мирового океана значительно понижался.

Большое число дат по кораллам для различных участков океанического бассейна убедительно доказывает, что последнее наиболее значительное и длительное высокое стояние Мирового океана было около 120 000 лет назад. Большинство исследователей оно сопоставляется с рисс-вюрмским межледниковьем. У нас впервые на это указал В.В. Чердынцев. Есть и другие данные, которые позволяют теперь наметить возраст более древних межледниковий и более молодых интерстадиальных потеплений.

Таким образом, как бы рождается новая радиометрическая шкала времени, опирающаяся на датирование по неравновесному урану морских образований. И это очень важно, так как эта шкала как раз попадает в тот вакуум, который долго существовал между C^{14} и К-Аг шкалами. Но беда заключается в том, что до настоящего времени эти шкалы как бы существуют сами по себе, не сбивы друг с другом. Иногда они сильно расходятся и не соглашаются между собой. Так, по C^{14} -шкале возраст рисс-вюрмского межледниковья традиционно определяется не в 120 000 лет, а в 70-80 тыс. лет, хотя оснований для этого, строго говоря, нет, поскольку наиболее древние C^{14} - даты около 67 000 лет, полученные в Грёнингене, нельзя считать конечными, так как они лежат уже за пределами реальных возможностей C^{14} -метода. Можно привести и другие примеры.

Сейчас зарождается еще одна шкала, опирающаяся на термолуминесцентный метод. В стадии разработки находится метод определения возраста по трекам деления ядер урана и т.д. Но все это - самостоятельные системы радиохронологических исследований.

В заключении отметим, что несмотря на огромные успехи наших и зарубежных лабораторий в разработке и усовершенствовании различных методов датирования молодых образований, до настоящего времени мы оперируем только отдельными радиометрическими шкалами.

ОЦЕНКА ДОЛИ АУТИГЕННОГО УРАНА В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ В СВЯЗИ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ИХ ВОЗРАСТА ПО НЕРАВНОВЕСНОМУ УРАНУ И ПРОДУКТАМ ЕГО РАСПАДА

Различные аспекты использования отношения $U^{234}/U^{238} = \gamma^*$ при определении возраста четвертичных образований наиболее полно рассмотрены в монографиях В.В. Чердынцева [5] и П.И. Чалова [4]. Возраст вторичной урановой аккумуляции с $\gamma > 1$ может быть определен с помощью следующих соотношений (γ и I_0 в равновесных единицах):

$$\gamma_{п-1} = (\gamma_0 - 1) e^{-\lambda_{234}t} \quad (1)$$

$$\gamma_{п-1} - 1 = \frac{\gamma_0 - 1}{\lambda_{234}t} (1 - e^{-\lambda_{234}t}) \quad (2)$$

$$I_0 = U_{п} \left[1 - e^{-\lambda_{I_0}t} + \frac{\lambda_{I_0}(\gamma_{п-1})}{\lambda_{I_0} - \lambda_{234}} (1 - e^{-(\lambda_{I_0} - \lambda_{234})t}) \right] \quad (3)$$

Первые две формулы учитывают распад и накопление избыточного U^{235} в случае привноса урана за время малое по сравнению с возрастом t (1) и привноса урана с постоянной скоростью в течение всего времени существования объекта (2). Формула (3) использует накопление иония из неравновесного урана. В формулах γ_0 — изотопное отношение урана источника (обычно питающих вод), $\gamma_{п}$ — современное изотопное отношение урана пробы, $U_{п}$ — содержание урана в пробе.

Одним из принципиальных условий применения приведенных формул является аутигенность всего урана (или большей его части) в исследуемом объекте. Поскольку это условие не всегда выполняется, различные исследователи использовали в качестве признака аутигенности урана отсутствие или относительно низкое содержание тория [5], повышенное содержание урана [4], содержание иония в современных осадках того же состава и на том же участке, что и погребенные, возраст которых определяется [3,5]. Эти приемы, хотя и позволяют оценивать относительную пригодность материала для датирования или делать соответствующие поправки, являются весьма условными.

В данной работе предлагается метод количественной оценки доли аутигенного урана в четвертичных отложениях с неравновесным ураном ($\gamma > 1$).

Если $U_{п}$ и $\gamma_{п}$ — общее количество урана и его изотопное отношение в пробе, U_a и γ_a — количество и изотопное отношение аутигенного урана, то разность $U_{п} - U_a$ представляет собой количество урана терригенной составляющей проб с изотопным отношением γ_T . Тогда можно записать:

$$\gamma_{п} = \frac{(U_{п} - U_a)\gamma_T + U_a\gamma_a}{U_{п}} \quad (4)$$

Из выражения (4) доля аутигенного урана (β) найдется в виде:

$$\beta = \frac{U_a}{U_n} = \frac{\gamma_{II} - \gamma_T}{\gamma_a - \gamma_T} \quad (5)$$

Терригенный материал почв и илов представляет собой минеральное вещество разрушающихся кристаллических пород. Поскольку для неизменных пород и составляющих их минералов $\gamma=1$, а в процессе выветривания они, как правило, теряют U^{234} в большей степени, чем U^{238} [2,6], то можно считать, что практически всегда $\gamma_T < 1$. Принимая в соотношении (5) $\gamma_T=1$ и учитывая, что $\gamma_{II} < \gamma_0$, получим оценку минимальной доли аутигенного урана, если известно значение γ_a .

Величина γ_a четвертичных отложений в момент их образования, очевидно, определяется значением γ природных вод, из которых уран захватывается. Это положение может быть проверено экспериментально путем сопоставления γ природных вод (γ_0) и γ содовых выщелатов (γ_B) из современных почв и илов, находящихся в геохимическом сопряжении с теми или иными породами. Щелочной содовый раствор (~2%) частично разлагает органическое вещество почв, переводя в раствор связанный с ним уран, а также уран, сорбированный минеральной составляющей. Вкладом урана, выщелоченного из терригенной составляющей почв, по-видимому, можно пренебречь, поскольку основная часть подвижного урана была потеряна этим материалом в процессе выветривания пород. Следовательно, если $\gamma_B = \gamma_0$, то можно принять $\gamma_a = \gamma_B$. В работе [1] это положение уже нашло свое подтверждение для солонцеватых суглинистых и песчаных почв одного из участков аридной зоны.

С целью проверки этой закономерности на более широком и разнообразном материале были проведены специальные исследования по определению изотопного состава урана в водах, почвах, русловом иле и выщелатах из образцов почв и илов в одном из районов Центрального Казахстана. Пробы почв отбирались из гумусового горизонта обычно вблизи водопунктов, из которых брались водные пробы (подшвы горных массивов, борта долин, ложбины и т.п.).

Отношение U^{234}/U^{238} определяли с помощью ионизационного альфа-спектрометра, имеющего разрешение по энергии альфа-частиц 1,5-2,0%. Точность измерений была 2-5 отн.%.

Результаты этой работы (табл. 1) достаточно убедительно доказывают полное соответствие средних значений γ_0 и γ_B . Тем самым подтверждается предположение о допустимости принятия $\gamma_a = \gamma_B$.

Как видно из этой же таблицы, значения γ_{II} всего урана почв и илов, выделенные при полном их разложении, в большинстве случаев ниже γ_B , что, очевидно, обусловлено влиянием урана терригенной составляющей образцов.

Таким образом, выражение минимальной доли аутигенного урана в природных образованиях может быть записано в виде:

$$\beta = \frac{\gamma_{II} - 1}{\gamma_B - 1} \quad (6)$$

Относительная ошибка определения величины β по формуле (6) оценивается из соотношения:

$$\delta \beta = \sqrt{\left(\frac{\Delta \gamma_{II}}{\gamma_{II} - 1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \gamma_B}{\gamma_B - 1}\right)^2}, \quad (7)$$

где $\Delta \gamma_{II}$ и $\Delta \gamma_B$ — значения абсолютной стандартной погрешности измерений γ_{II} и γ_B . При заданной точности измерений величина $\delta \beta$ будет возрастать с приближением γ_{II} и γ_B к единице.

Значения γ_{II} и γ_B могут быть определены с высокой точностью (до 1-2%), поэтому величина β является количественным параметром, который можно ис-

пользовать для установления пригодности материала при датировании их по неравновесному урану или вводить его непосредственно в формулы (1, 2 и 3), принимающие следующий вид:

$$\frac{\gamma_{\Pi}-1}{\beta} = (\gamma_0-1)e^{-\lambda_{234}t}; \quad (1')$$

$$\frac{\gamma_{\Pi}-1}{\beta} = \frac{\gamma_0-1}{\lambda_{234}t} (1 - e^{-\lambda_{234}t}); \quad (2')$$

$$I_0 - U_{\Pi}(1-\beta) = U_{\Pi} \left[\beta(1 - e^{-\lambda_{I_0}t}) + \frac{\lambda_{I_0}(\gamma_{\Pi}-1)}{\lambda_{I_0} - \lambda_{234}} (1 - e^{-(\lambda_{I_0} - \lambda_{234}t)}) \right]. \quad (3')$$

Величина $U_{\Pi}(1-\beta)$ в соотношении (3') представляет собой количество урана в терригенном материале и предполагается, что ионий в этом материале находится в равновесии с ураном.

Результаты определения величины β (табл. 1) показывает, что для изученных почв и илов она варьирует в довольно широких пределах при среднем значении не менее 0,5.

Таблица 1.

Изотопный состав урана в водах горных пород и геохимически сопряженных с ними почвах и русловом иле

Породы области питания подземных вод	U^{234}/U^{238} *			$\beta^* = \frac{\gamma_{\Pi}-1}{\gamma_{\text{В}}-1}$
	в водах пород (γ_0)	в почвах (γ_{Π})	в вышелатах ($\gamma_{\text{В}}$)	
Почвы среднегумусовые				
Гранитоиды Найзатаского массива	<u>2,4 (2)</u> 1,8-3,0	<u>2,6 (2)</u> 2,5-2,7	<u>2,8 (2)</u> 2,7-2,9	<u>0,79 (2)</u> 0,78-0,80
Гранитоиды Северо-Александровского массива	<u>5,7 (10)</u> 3,6-10	<u>4,1 (6)</u> 3,1-8,1	<u>5,9 (8)</u> 2,7-9,8	<u>0,57 (6)</u> 0,32-0,81
Вулканыты кислого состава (Д ₁₋₂)	<u>4,5 (6)</u> 2,0-7,0	<u>2,4 (4)</u> 1,7-3,5	<u>5,0 (7)</u> 2,0-9,0	<u>0,43 (4)</u> 0,26-0,60
Вулканыты среднего состава (Д ₁)	<u>2,3 (13)</u> 1,8-3,4	<u>2,0 (5)</u> 1,2-2,9	<u>2,3 (17)</u> 1,6-3,2	<u>0,58 (5)</u> 0,18-1,0
Вулканыты смешанного состава (О ₁)	<u>2,9 (4)</u> 2,4-3,5	<u>1,7 (2)</u> 1,5-1,8	<u>2,7 (4)</u> 2,2-3,3	<u>0,49 (2)</u> 0,22-0,57
Песчаники (Т ₃)	<u>1,63 (2)</u> 1,60-1,66	<u>1,33 (2)</u> 1,30-1,35	<u>1,67 (3)</u> 1,60-1,70	<u>0,50 (2)</u> 0,5-0,5
Черный русловый ил с глубины 10-30 см				
Гранитоиды Баянаульского массива (исток реки)	<u>2,0 (34)</u> 1,3-3,2	<u>1,6 (14)</u> 1,3-2,0	<u>1,9 (16)</u> 1,8-2,1	<u>0,69 (14)</u> 0,33-1,0
	<u>1,9 (5)**</u> 1,5-2,4			

*В числителе среднее значение, в знаменателе - интервал изменения, в скобках - число проб.

**Воды из плесов реки.

Таблица 2

Содержание радиоэлементов и аутигенного урана в современных почвах и илах

Номер пробы	п. 10 ⁻⁴ , %			Th U	Ед. активности			β	U(1-β) (п. 10 ⁻⁴ , %)
	U	I _α	R _α		Th I _α · 3*	γ _{II}	γ _B		
Почвы, сопряженные с гранитоидами									
302	5,7	2,4	8,0	1,0	2,4±0,2	2,56±0,08	2,97±0,09	0,80	1,2
394	5,8	5,1	3,7	1,2	1,34±0,05	3,1±0,1	4,0±0,1	0,70	1,8
404	3,9	2,7	4,2	3,1	4,22±0,14	1,55±0,05	2,7±0,1	0,32	2,6
Почвы, сопряженные с эффузивными породами									
367	7,2	6,7	2,5	1,8	1,95±0,1	2,7±0,1	5,8±0,2	0,35	4,7
309	6,7	2	2,4	0,7	2,25±0,13	1,90±0,04	1,90±0,10	1,0	0
371	3,4	2,7	2,6	2,2	2,81±0,15	1,45±0,03	2,70±0,09	0,26	2,5
2-А	7,0	5,0	7,2	1,7	2,42±0,15	1,22±0,04	1,62±0,08	0,35	4,6
4-А	6,9	5,5	5,0	1,7	2,20±0,2	1,16±0,05	1,53±0,11	0,30	4,8
6-А	7,3	5,6	10	1,9	2,32±0,25	1,19±0,04	1,68±0,12	0,28	5,2
10-А	14	6,8	12	1,1	1,90±0,08	1,46±0,06	1,71±0,06	0,65	4,9
14-А	6,9	5,0	8,1	1,8	2,41±0,08	1,37±0,05	1,68±0,12	0,54	4,2
15-А	5,6	4,9	7,3	2,0	2,27±0,11	1,13±0,03	1,45±0,06	0,29	4,6
Черный ил из русловых отложений									
3-Д	3,6	2,0	1,8	1,4	2,49±0,14	1,64±0,05	1,92±0,05	0,69	1,1
7-Д	3,8	1,6	1,5	1,5	2,7±0,2	1,61±0,07	1,98±0,04	0,62	1,4
8-Д	3,5	3,1	3,8	3,7	3,20±0,11	1,28±0,07	1,85±0,09	0,33	2,3
10-Д	8,5	1,2	2,4	0,4	3,18±0,21	1,68±0,06	1,84±0,06	0,81	1,6
12-Д	13	2,7	3,1	0,6	2,79±0,12	1,73±0,04	1,94±0,07	0,77	2,8
15-Д	30	2,5	1,5	0,2	2,31±0,2	1,72±0,05	1,80±0,06	0,90	3,0

*Коэффициент 3 приводит отношение активностей Th и I_α к эквивалентному отношению Th/U.

В табл. 2 приведены значения β для отдельных образцов, в которых были определены уран, ионий, радий и торий. Уран определяли методом треков, радий и радиоторий – радиохимически (по эманациям). Торий и ионий находили из данных альфа-спектрометрических измерений отношений Th/I_α и RdTh/Th с учетом эманационного определения RdTh (при содержании Th < 5 · 10⁻⁴% его определяли химически с арсеназо III). Данные табл. 2 позволяют сопоставить значения β с содержанием радиоэлементов, а также оценить предполагаемое соответствие между количеством иония и терригенного урана. Как видно из табл. 2, наблюдается определенная тенденция значений β с уменьшением отношения тория к урану; при Th/U < 1 величина β > 0,7. Увеличение концентрации урана относительно иония обычно сопровождается возрастанием величины β. Между содержанием иония и оценкой количества терригенного урана в большинстве случаев наблюдается ожидаемое соответствие при заметной тенденции преобладания иония для почвенных образований. Возможно это явление обусловлено тем, что в процессе преобразования кристаллических пород в коллоидное вещество почв породный уран выносится, а почвы затем приобретают аутигенный уран в количестве, зависящем от содержания его в водах и поглотительной способности почв в определенных условиях.

Ионий же (малоподвижный элемент) в значительной мере удерживается почвами в сорбированном состоянии.

В черном русловом или небольшой речки абсолютное и относительное (к урану) содержание иония, как правило, ниже, чем в почвах, и наблюдается равное число случаев его отклонений в обе стороны от количества терригенного урана, что вполне объяснимо погрешностями анализа.

На основании этих данных можно сделать вывод, что погребенные почвы аридных районов менее пригодны, чем илы (речные и, вероятно, озерные) для определения их возраста по накоплению иония.

В заключение следует отметить следующее обстоятельство. Оценка доли аутигенного урана по формуле (6) предполагает $\gamma_{II} \leq \gamma_B$. Это условие действительно, как правило, выполняется для четвертичных образований. Однако в практике автора встречался случай эпигенетической аккумуляции урана в аллювиальных отложениях, когда наблюдалось $\gamma_{II} > \gamma_B$ (по трем образцам $\gamma_{II} = 1,42-1,45-1,50$ и соответственно $\gamma_B = 1,25-1,22-1,33$ при точности измерений 1-2%).

Возраст этой аккумуляции ≥ 1 млн. лет, поскольку ионий находится в равновесии с ураном-234. Содержание урана в образцах $\sim 0,01\%$. В этом случае следует считать, что весь уран является аутигенным. Некоторый недостаток урана-234 в вышелатах можно объяснить внедрением некоторой части атомов отдачи продуктов распада урана-238 в вещество частиц суглинисто-песчанистой вмещающей породы в процессе длительного формирования данной эпигенетической (очень дисперсной) аккумуляции урана. Эта часть атомов урана-234 оказывается связанной, а выщелачиваемый уран несколько обедненным этим изотопом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сыромятников Н.Г. К вопросу использования изотопного отношения U^{234}/U^{238} для интерпретации урановых аномалий в рыхлых образованиях. Атомная энергия, 1965, 19, вып. 2.
2. Сыромятников Н.Г., Иванова Э.И. Радиологическое изучение гранитов массива Ортау (Центральный Казахстан). - Геохимия, 1968, № 3.
3. Титаева Н.А. К вопросу о возможности определения абсолютного возраста органических осадков иониевым методом. - Геохимия, 1966, № 10.
4. Чалов П.И. Датирование по неравновесному урану. Изд-во "Илим", Фрунзе, 1968.
5. Чердынцев В.В. Уран-234. Атомиздат, М., 1969.
6. Rosholt J.N., Garner E.L., Shields W. - Fractionation of uranium isotopes and daughter products in weathered granite and uranium-bearing sandstone. - Wind River Basin region, Wyoming. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 501-B, 1964.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УРАНА И ТОРИЯ В КАРБОНАТНЫХ ПРОБАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА НЕРАВНОВЕСНЫМИ МЕТОДАМИ

Карбонатные образцы (раковины моллюсков, кораллы, оолиты и т.д.) содержат незначительные количества изотопов урана и тория, поэтому для анализа необходимо брать большую навеску образца (10–50 г) и производить концентрирование интересующих элементов с последующим разделением друг от друга. Как известно, наиболее широкое применение для этих целей нашли методы соосаждения с носителем, экстракция и хроматография [1–4].

В случае соосаждения хорошими носителями для выделения следовых количеств урана и тория являются гидроокиси железа и алюминия.

И.Е. Старик и др. [4] установили, что при pH 5–8 уран соосаждается почти на 100% при его концентрации 10^{-2} – 10^{-5} мг/л. Присутствие углекислоты до 0,01% заметно не влияет на полноту выделения урана. В случае тория полнота соосаждения контролируется по β -индикатору Th²³⁴. Одновременно с концентрированием при осаждении на гидроокиси железа уран и торий отделяются от кальция (полное отделение достигается при 2–3-кратном переосаждении). Отделение радиоэлементов от носителя может быть достигнуто с помощью ионообменной хроматографии. В ряде случаев метод анионного обмена обладает целым рядом преимуществ по сравнению с катионным обменом. Анионный обмен позволяет широко использовать для анализа способность элементов к комплексообразованию. Часто такие комплексы образуются в достаточной концентрации только при высоких концентрациях электролитов. Катионный обмен часто не может быть осуществлен в концентрированных растворах электролитов, поскольку в таких средах ионы многих металлов переходят в комплексы и становятся недоступными катионному обмену. Методом анионного обмена можно разделять металлы, которые в катионном состоянии обладают сходными свойствами. Такие металлы в виде высших комплексов могут иметь сильно отличающиеся константы нестойкости, даже в том случае, если в виде низших комплексов они имеют близкие константы нестойкости.

Поскольку анионный обмен позволяет использовать максимальные различия между элементами, часто разделение можно провести с помощью колонок намного меньшей длины, чем обычно применяемые при катионном обмене.

При определенных концентрациях соляной, серной, азотной, шавелевой и других кислот уран и торий образуют отрицательно заряженные комплексы, которые легко могут быть адсорбированы анионообменной смолой. Сорбция урана из различных сред сильноосновными анионитами изучалась рядом исследователей [5–7]. Найдено, что сорбционная способность урана в различных средах различна. В солянокислой среде максимум поглощения достигается при 9-молярной концентрации кислоты, в азотной кислоте поглощение растет вплоть до 8N. HNO₃, выше этой концентрации наступает разрушение смолы кислотой. В серной кислоте поглощение очень велико при низких концентрациях и быстро уменьшается с увеличением концентрации раствора H₂SO₄.

Обширная литература имеется по хроматографическому разделению тория. В.К. Тихомиров и И.В. Петрухин [8] изучали сорбируемость тория из азотно-кислых сред. Установлено, что максимум сорбции тория соответствует 11n. HNO₃. В этих условиях уран полностью переходит в фильтрат. Каралова и др. [9] предложили метод выделения иония из сернокислых урановых растворов.

Казанцев и др. [10] исследовали отделение тория от других ионов некоторых металлов на анионите АВ-17 из азотнокислых растворов. Представляет интерес работа по разделению U(VI), Th, Pa, Ra и Pb друг от друга и от носителя железа при помощи анионита Дауэкс-1×8 в оксалатной форме [11]. При пропускании через колонку шавелевокислого раствора содержащего эти элементы, на смоле сорбировались только железо, протактиний, уран и торий, в то время как радий и свинец проходили в элюат. Дальнейшее разделение сорбированных элементов осуществлялось путем избирательного элюирования.

Нами были проведены опыты по разделению урана, тория и протактиния по методике Сакануэ и Комура на отечественном сильноосновном анионите АВ-17. Однако эта методика непосредственно к смоле АВ-17 не могла быть применена. Нами использовалась смола с зернением 200-325 меш, обработанная по методике, описанной в [12]. Колонка представляет собой трубку с оттянутой нижней частью, высотой 150 мм и внутренним диаметром 6 мм. Верхняя часть трубки переходит в шар со шлифом емкостью 100 мл. Во всех опытах слой смолы составлял 80 мм. Перед разделением смола промывалась растворами элюентов и затем переводилась в оксалатную форму. Подлежащие разделению элементы осаждались на гидроокиси железа, после чего растворялись в 0,5 М шавелевой кислоте. По-видимому, уран в таком растворе будет существовать в виде комплекса $[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]^{2-}$, торий - в виде $[Th(C_2O_4)_4]^{4-}$ протактиний - в виде $Pa(OH)_2(C_2O_4)_2^-$ [2,3]. Поэтому все эти элементы будут сорбироваться анионитом. Прочность оксалатного комплекса тория незначительная, поэтому при пропускании через колонку 8М HCl, он разрушается и торий легко вымывается небольшим объемом этой кислоты, т.к. в 0,1-1,2 М HCl он не образует анионных комплексов и не сорбируется. При этом анионит переходит в хлоридную форму и дальнейшее разделение элементов происходит в солянокислой среде. Разделение протактиния и урана основано на различии сорбционной способности хлоридных комплексов этих элементов. Введение в растворы соляной кислоты даже небольших количеств плавиковой кислоты резко снижает сорбцию протактиния на анионитах. Добавка плавиковой кислоты приводит к образованию гидрооксофторидных комплексов типа $Pa(OH)_2F^{2+}$, $Pa(OH)_2F_2^+$ и $Pa(OH)_2F_3$, которые не сорбируются анионитом и легко элюируются небольшим объемом смешанного элюата HCl-HF [3]. Мы установили, что для анионита АВ-17 состав такой смеси должен быть 8н. HCl - 0,2н. HF. Так как фтор-ион приводит к образованию положительно заряженных комплексов урана, то уран может быть элюирован смесью HCl-HClO₄, после вымывания протактиния с такой концентрацией HF. Для анионита АВ-17 оптимальный состав смеси HCl-HClO₄ составляет 6н. HCl - 3н. HClO₄. При меньшей концентрации соляной кислоты начинает двигаться по колонке зона железа, а увеличение концентрации хлорной кислоты нежелательно из-за разрушения смолы.

На рис. 1 представлены полученные нами выходные кривые, снятые для урана, тория, протактиния, радия и свинца по описанной выше методике. Для выполнения этой работы мы использовали для тория, протактиния и свинца

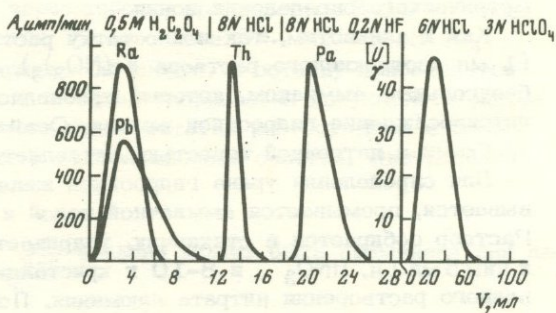


Рис. 1. Разделение радия, свинца, протактиния, тория и урана на сильноосновном анионите АВ-17 (длина колонки 80 мм, диаметр 6 мм)

их β -активные изотопы Th^{234} , Pa^{233} , Pb^{210} , а для радия мы применяли его химический аналог изотоп Ba^{133} . В случае урана проводилось количественное определение его в элюате колориметрическим или люминесцентным методом. Применяя описанную методику мы достигли полного разделения урана, тория и протактиния друг от друга, от носителя железа и радиохимической очистки элементов от Ra , Pb и других мешающих дочерних продуктов распада.

После хроматографического разделения, как ториевая так и урановая фракция подвергаются экстракционной очистке. Очистка урана производится экстракцией его этилацетатом [1], а торий экстрагируется из азотнокислого раствора 0,2М раствором ТТА (теноилтрифторацетон) или 0,2М раствором ФМБП (1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5) в бензоле по методикам, описанным в [13, 14]. Из очищенных таким путем урановой и ториевой фракций электрохимическим путем [15] приготавливаются мишени для определения отношения $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ и радиометрического определения содержания иония в образце. Измерение изотопов урана и тория производится с помощью α -анализатора, состоящего из 128-канального анализатора АУ-128 и комплекта "Амур". В установке применен поверхностно-барьерный кремниевый детектор рабочей площадью 4,9 см². Содержание урана в образце определяется колориметрическим (чувствительность $5 \cdot 10^{-7}$ г) и люминесцентным (чувствительность $5 \cdot 10^{-10}$ г) методами. Колориметрическое определение урана производится с реагентом арсеназо III [16]. Для измерения люминесценции вместо перлов применены диски (тарелочки). Метод дисков позволяет получать большую воспроизводимость и точность определения, чем метод с перлами [17].

Ниже приводится описание химического анализа карбонатных образцов.

Обработка образца начинается с его механической обработки жесткой металлической щеткой и надфилем. При этом нужно добиваться удаления всех сторонних включений и снятия поверхностного слоя. После такой очистки образец отмывается дистиллированной водой и высушивается до постоянного веса. Навеска такого образца помещается в стакан, куда приливается рассчитанное количество азотной кислоты и вводится индикаторное количество Th^{234} . Азотная кислота берется в таком количестве, чтобы ее хватило на растворение одной трети навески. Не доводя раствор до нейтральной среды, он сливается в другую колбу, а раковины несколько раз промываются подкисленной водой, которая объединяется с основным раствором, и раковины высушиваются до постоянного веса. По разнице в весе определяется растворенная навеска 1 (внешней) фракции. Аналогичным образом получают 2 (средняя) и 3 (внутренняя) фракции.

Раствор после разложения навески кипятится для удаления углекислоты и в горячем виде фильтруется в мерную колбу. Осадок, который остается на фильтре, смывается с него водой в стаканчик, к нему добавляется HClO_4 , кипятится для разложения органических остатков и выпаривается досуха. Сухой остаток растворяется в азотной кислоте и фильтруется в колбу с основным раствором. После остывания раствора в ней объем доводится до метки водой и отсюда отбирается 3-5 аликвот на определение содержания урана, а оставшийся раствор служит для определения изотопного отношения урана и радиометрического определения иония.

Как к аликвотам, так и к остатку раствора добавляется 10 мг железа (1 мл азотнокислого раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), раствор доводится до кипения и безугольным аммиаком, который прибавляется до появления запаха, производится осаждение гидроокиси железа. Осадок гидроокиси в колбах, закрытых пробками с натронной известью, оставляется на ночь.

Для определения урана гидроокись железа из аликвотных частей отфильтровывается, промывается аммиачной водой и растворяется в азотной кислоте. Раствор собирается в стаканчик, упаривается до влажных солей, добавляется к ним 5 мл 1н. HNO_3 и 8-10 г кристаллического $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и нагревается до полного растворения нитрата алюминия. После этого раствор из стаканчика пе-

реносится в делительную воронку, прибавляется 5 мл этилацетата и встряхивается 2 минуты. После четкого разделения фаз, нижний (водный) слой сливается в тот же стаканчик, а верхний переливается через горлышко воронки в другую делительную воронку, куда предварительно прилито 2,5 мл промывного раствора. Водная фаза еще дважды экстрагируется, приливая каждый раз по 5 мл этилацетата. Объединенная органическая фаза тщательно промывается 3 раза промывным раствором, для приготовления которого раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в воде упаривается до температуры 130°C . Охлажденный до 90°C раствор переливается в мерный цилиндр для измерения его объема и, из расчета на 100 мл раствора, добавляют 73 мл воды, 4 мл концентрированной азотной кислоты. После промывания экстракт этилацетата переливается в кварцевый стаканчик и упаривается досуха. Сухой остаток растворяется в точном объеме азотной кислоты (обычно в 1–2 мл). Из этого раствора проводится колориметрическое и люминесцентное определение урана.

Для люминесцентного определения урана в несколько платиновых тарелочек вносится по 0,1 мл исследуемого раствора и выпаривается досуха. К сухому остатку добавляется по 0,1 г фторидно-карбонатной смеси и все сплавляется в муфельной печи при температуре 650°C в течение 10 минут. После этого сплаву дают остыть в течение получаса и измеряется интенсивность свечения дисков на фотометре ЛЮФ–57. Содержание урана определяется по калибровочной кривой, построенной заранее в аналогичных условиях.

Аликвотная часть азотнокислого раствора отбирается для колориметрического определения урана с раствором арсеназо III и помещается в мерную колбу на 50 мл, добавляется к ней 1 мл концентрированной азотной кислоты, 5 мл 0,02% раствора арсеназо III, 15 мл монохлорацетатного буфера с pH–3 и объем доводится водой до метки. Через 30 минут измеряется оптическая плотность раствора. Окраска раствора устойчива, по крайней мере, в течение двух часов. Содержание урана определяется по калибровочной кривой, построенной заранее в аналогичных условиях.

Применяемый 0,02% раствор арсеназо III готовится растворением 0,4 г реактива в дистиллированной воде с добавкой соды до щелочной реакции, затем прибавляется 0,5 л монохлорацетатного буфера с pH–3 и 5 г комплекса арсеназо III. Все хорошо перемешивается и после полного растворения арсеназо III, раствор фильтруется через бумажный фильтр в мерную колбу на 2 л, фильтр отмывается водой до слабозеленой окраски. Раствор в колбе разбавляется до метки водой. По данной методике было сделано 5 холостых опытов, которые показали, что в пределах чувствительности определения реактивной ошибки нет.

Методика была проверена на ряде растворов с известным содержанием урана. Проверка показала хорошую сходимости результатов.

Гидроокись железа, полученная из раствора идущего на изотопный анализ, подвергается вторичному переосаждению, промывается горячей дистиллированной водой и растворяется 0,5 М раствором шавелевой кислоты. Этот раствор упаривается до 5 мл и пропускается через колонку с анионитом АВ–17 в оксалатной форме. После прохождения 5 мл анализируемого раствора колонка промывается 5–8 мл 0,5М шавелевой кислоты, а затем 5–8 мл 8н. HCl вымывается торий. Для вымывания протактиния через колонку пропускается 8–10 мл смеси 8н. HCl –0,2 н. HF . Уран вымывается 70 мл смеси 6н. HCl –3н. HClO_4 . Ториевая и урановая фракции выпариваются досуха, к остатку прибавляется азотная кислота и перекись водорода и снова упаривается досуха. Эта операция повторяется 2–3 раза, после чего сухие остатки растворяются в 5 мл 1н. азотной кислоты и производится экстракционная очистка. Экстракция урана этилацетатом описана выше.

1 При наличии индикатора Pa^{233} эта фракция может быть применена для датирования по отношению $\text{Pa}^{231}/\text{U}^{235}$.

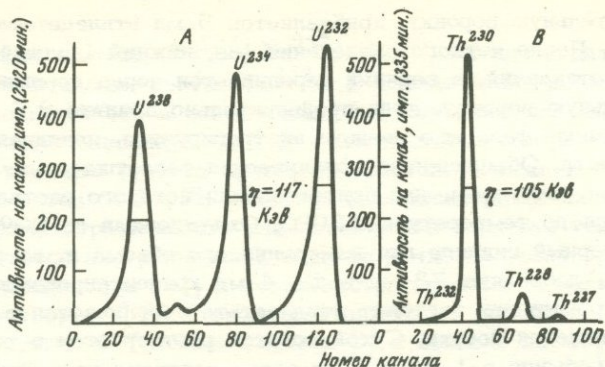


Рис. 2. Образцы α спектров

а — спектр урановой фракции; в — спектр ториевой фракции

Раствор ториевой фракции переносится в делительную воронку, добавляется к нему 5 мл 0,2 М раствора 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП) в бензоле и встряхивается 5 минут. После расслоения фазы разделяются.

Реэкстракция тория из органической фазы производится 5 мл 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, встряхивая растворы в делительной воронке в течение одной минуты. Реэкстракт для удаления шавелевой кислоты обрабатывается азотной кислотой и перекисью водорода, выпаривая раствор досуха.

Сухие остатки урана и тория после экстракции растворяются в 0,2 мл 2н. HCl и 19,8 мл этилового спирта (95,6%) и из таких растворов электрохимическим путем готовятся источники для измерения изотопов тория и урана на α -анализаторе. Электроосаждение тория проводится на платиновом катоде диаметром 19 мм при температуре 25°C, силе тока 69 мА в течение 2 часов, уран осаждается при 65°C на таком же катоде при силе тока 68 мА в течение 4 часов. После электролиза платиновые катоды прокаливаются при 600–700°C в течение 5–10 минут. Для определения выхода тория измеряется β -активность осажденного препарата и сравнивается с активностью такого же количества индикатора Th^{234} .

После снятия спектров изотопов урана и тория и их обработки по полученным аналитическим данным вычисляется абсолютный возраст по формуле:

$$t = \frac{T_{1/2} \text{Th}^{230}}{0,693} \ln \left[1 - \frac{A_{\text{Th}^{230}}}{A_{\text{U}^{234}}} \right]$$

Активность изотопов тория (Th^{227} , Th^{228} , Th^{230} и Th^{232}) вычисляется по площади пика этих изотопов на α -спектре ториевого препарата. Активность U^{234} определяется из данных химического анализа U^{238} , значение его абсолютной активности ($1 \cdot 10^{-6}$ г U^{238} имеет активность 0,72 расп/мин) и отношения $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ данного образца¹.

На рис. 2 приведены α -спектры изотопов урана и тория анализируемых проб раковин моллюсков. Альфа-спектры с суммарным разрешением 100–110 кэВ достигаемые по данной методике, позволяют определять активность изотопов урана и тория с достаточно хорошей точностью.

¹ В настоящее время для определения выхода урана применяется индикатор U^{232} и активность U^{234} определяется из данных спектра U^{234} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия урана. Изд-во АН СССР, М., 1962.
2. Комплексные соединения урана. "Наука", М., 1964.
3. Сиборг Г.Т., Кац Дж. Дж. Химия актинидных элементов. М., 1960.
4. Старик И.Е. Основы радиохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
5. Краус К.А., Нельсон Ф. Химия ядерного горючего. М., 1956.
6. Шезн А., Реньо П. Химия ядерного горючего. М., 1956.
7. Гордиевский А.В., Савельева В.И. Химическая промышленность, №3, 204 (1960).
8. Тихомиров В.К., Петрухин И.В. Радиохимия 10, №1, 111, 1968.
9. Каралова З.К., Шibaева Н.П. и Пыжова З.И. - ЖАХ, 21, в. 8, 950, 1966.
10. Казанцев Е.И. и др. Сб. "Радиохимические методы определения микроэлементов". "Наука".
11. Komura K., Sakanoue M. Japan Analyst., 1967, 16, 114.
12. ГОСТ-10896-64.
13. Hiroshi Onishi, Keichi Sekine. Japan Analyst., 1970, 19, N 4.
14. Каралова З.К., Пыжова З.И. ЖАХ, 23, в. 10, 1964, (1968).
15. Kim S.M., Noakes J.E., Miller W.W. Nucleonics, 1966, 24, N 3.
16. Саввин С.Б. Арсеназо III. М., Атомиздат, 1966.
17. Добролюбовская Т.С. Люминесцентные методы определения урана. М., "Наука".

*Х. А. Арсланов, Н. И. Тертычный, С. А. Герасимова,
Н. В. Локшин*

О ДАТИРОВАНИИ ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ КАРБОНАТНЫХ ФОРМАЦИЙ УРАН-ИОНИЕВЫМ МЕТОДОМ

Разработка и применение радиоактивных методов определения абсолютного возраста геологических формаций от 50 тыс. лет (предел радиоуглеродного метода) до нескольких сотен тысяч лет являются в настоящее время актуальной проблемой ядерной геохронологии. Метод датирования в указанном интервале времени имеет большое значение для изучения стратиграфии и геохронологии отложений бореальной трансгрессии на севере Европейской территории СССР, хазарской, карангатской, сурожской трансгрессий в Понто-Каспийском бассейне и трансгрессий сибирских морей. Материалом для датирования образцов из подобных морских отложений является карбонат кальция раковин моллюсков, кораллов и оолитов. Надежный предел датирования раковин моллюсков радиоуглеродным методом, по-видимому, не превышает 30–35 тыс. лет, как это видно по результатам послынного датирования. В большинстве случаев внешняя фракция древних раковин имеет значительно меньший возраст, чем внутренняя, что свидетельствует об их загрязнении более молодым углеродом [1].

В настоящее время ряд исследователей для определения возраста образцов раковин моллюсков, кораллов и оолитов, возраст которых превышает предел радиоуглеродного метода, применяют метод накопления иония (Th^{230}) и протактиния (Pa^{231}) из урана раковин моллюсков, кораллов и оолитов [2–23]. Этот метод основан на нарушении радиоактивного равновесия в океанической (речной, озерной) воде, в которой формируется карбонат кальция. Океаническая вода содержит измеримые количества урана (в среднем $3 \cdot 10^{-6}$ г урана на 1 л), который при наиболее типичных для морской воды значениях pH находится в виде растворимого карбонатного комплекса шестивалентного урана $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{-4}$ [24]. В то же время продукты распада U^{238} и U^{235} находятся в океане в резко неравновесных концентрациях. Оказалось, что в океанической воде присутствует менее 2% иония от равновесного с растворенным ураном количества [25]. Такой дефицит иония в океанической воде связан с осаждением его на гидроокислях железа и марганца на дно океана. Аналогично ведет себя и протактиний [26]. Таким образом, из-за крайне низкого содержания изотопов тория и протактиния в воде, а также из-за различия ионных радиусов, формирующийся в морской воде карбонат кальция не захватывает эти изотопы, в то время как уран внедряется в кристаллическую решетку карбоната кальция в измеримых количествах. По мере радиоактивного распада в захороненном карбонате кальция накапливаются дочерние радиоэлементы, наиболее долгоживущими из которых являются ионий в ряду U^{238} и протактиний-231 в ряду U^{235} .

Метод определения абсолютного возраста по накоплению иония из урана был впервые предложен В.Г. Хлопиным еще в 1925 г. для определения возраста молодых вторичных урановых минералов [27].

В 1956 г. Барнес и др. [28] обнаружили, что в молодых морских кораллах нарушается радиоактивное равновесие: они содержат уран в заметных количествах и практически не содержат иония. Эти данные были позже подтверждены Саккетом [29], Татсумото и Гольдбергом [21] на других типах морских кораллов. Вскоре Гобер [30] показал, что в морской воде U^{234} не находится в равновесии с U^{238} . Избыток U^{234} в океане в среднем составляет 15%. Избыточное содержание U^{234} вообще в природных водах впервые об-

Таблица 1

Содержание урана в современных раковинах моллюсков (ошибка определения 10-15%)

Место взятия образца	Вид моллюска	Содержание U в раковинах, г/г		
		1 фракция	2 фракция	3 фракция
1	2	3	4	5
Река Припять	Anadonta	1,4·10 ⁻⁹	1,4·10 ⁻⁹	1,4·10 ⁻⁹
Ока	Anadonta	2,0·10 ⁻⁹	2,0·10 ⁻⁹	1,3·10 ⁻⁹
Кама	Anadonta	2,0·10 ⁻⁹	1,8·10 ⁻⁹	1,8·10 ⁻⁹
Белая	Anadonta	4,4·10 ⁻⁹	3,8·10 ⁻⁹	5,4·10 ⁻⁹
Волга (верхнее течение)	Anadonta	2,4·10 ⁻⁹	2,2·10 ⁻⁹	2,5·10 ⁻⁹
Волга (среднее течение)	Anadonta	5,9·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻⁹	1,5·10 ⁻⁹
Волга (низовье)	Anadonta	2,6·10 ⁻⁹	1,8·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻⁹
Западная Двина	Anadonta	2,1·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻⁹	0,9·10 ⁻⁹
Березина	Anadonta	2,1·10 ⁻⁹	1,5·10 ⁻⁹	1,6·10 ⁻⁹
Днепр	Anadonta	1,2·10 ⁻⁹	0,9·10 ⁻⁹	1,0·10 ⁻⁹
Моря:	Mytilus (живые)	5,8·10 ⁻⁹	8,0·10 ⁻⁹	8,3·10 ⁻⁹
Азовское	Не установлен	5,1·10 ⁻⁸	1,7·10 ⁻⁸	8,5·10 ⁻⁹
Баренцево	Cardium edule	6,5·10 ⁻⁷	5,9·10 ⁻⁷	2,0·10 ⁻⁷
Каспийское	Mytilus (живые)	4,5·10 ⁻⁹	-	1,7·10 ⁻⁹
Белое	Chione gal. (живые)	5,0·10 ⁻⁸	-	-
Балтийское	Cardium edule	8,4·10 ⁻⁸	-	7,8·10 ⁻⁸
	Chione gallina	4,7·10 ⁻⁸	3,0·10 ⁻⁸	2,1·10 ⁻⁸
	Anadonta	3,9·10 ⁻⁹	3,9·10 ⁻⁹	3,3·10 ⁻⁹
	Dreiscenia	1,6·10 ⁻⁷	7,5·10 ⁻⁸	4,5·10 ⁻⁸
	Dreiscenia (живые)	2,0·10 ⁻⁸	1,8·10 ⁻⁸	1,2·10 ⁻⁸
Черное	Mytilus (живые)	2,5·10 ⁻⁹	2,8·10 ⁻⁹	3,8·10 ⁻⁹
	Donax trinc. (живые)	1,3·10 ⁻⁷	0,9·10 ⁻⁷	0,9·10 ⁻⁷
	Cardium ed. (живые)	1,7·10 ⁻⁷	1,0·10 ⁻⁷	0,75·10 ⁻⁷
	Chlamus glabra	2,0·10 ⁻⁸	2,0·10 ⁻⁸	2,2·10 ⁻⁸
	Chione gallina (живые)	4,5·10 ⁻⁸	1,75·10 ⁻⁸	1,75·10 ⁻⁸
	Chione gallina	2,3·10 ⁻⁶	2,3·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁶
	Cardium edule	-	6,0·10 ⁻⁷	4,2·10 ⁻⁷
	Ostrea edulis	2,2·10 ⁻⁸	2,0·10 ⁻⁸	2,0·10 ⁻⁸
	Gastropoda (живые)	1,1·10 ⁻⁸	0,8·10 ⁻⁸	0,9·10 ⁻⁸

наружил В.В. Чердынцев [31]. Он показал, что для некоторых природных вод отношение U^{234}/U^{238} достигает 10 (в равновесных единицах). На основе этого явления В.В. Чердынцев в 1955 г. предложил метод определения абсолютного возраста по распаду избыточного U^{234} до равновесного с U^{238} значения [32, 35]. Избыточное количество U^{234} в природных водах объясняется тем, что атомы U^{234} , возникающие из U^{238} , испытывают отдачу, разрывающую их связь с кристаллической решеткой. Кроме этого в минералах и горных породах U^{238} существует, главным образом, в четырехвалентном состоянии, а при превращении в U^{234} переходит в шестивалентное состояние и легко переходит в раствор в виде карбонатного комплекса [33, 35]. Следует отметить, что В.В. Чердынцев раньше зарубежных исследователей (в 1955-1961 гг.) применил метод накопления продуктов распада урана для определения абсолютного возраста. Однако некоторые объекты датирования - ископаемые кости, почва, торф - оказались подверженными миграции изотопов в большей степени, чем морские карбонаты.

Для определения абсолютного возраста уран-иониевым методом образец карбоната кальция должен удовлетворять следующим условиям: 1) образец должен содержать измеримое количество урана; 2) первоначально он не должен содержать иония; 3) при залегании образца в геологических отложениях не должно быть процессов миграции радиоэлементов.

Таблица 2

Содержание урана в карбонате кальция современных и ископаемых кораллов

Место отбора	Вид	Содержание урана, г урана · 10 ⁻⁶ / г образца
Современные кораллы		
КНР, о. Хайнань	<i>Porites pukoensis</i>	(2,50±0,10)
Индийский океан, ст. 407	<i>Pocillopora (clongata) Dana</i>	1,90±0,10
Антильские острова	<i>Madrepora alc. Dana</i>	2,85±0,15
Острова Фиджи	<i>Acropora aculeus</i>	2,30±0,10
Красное море	<i>Acropora scandens</i>	2,95±0,15
Индия	Не установлен	2,45±0,15
Средиземное море	<i>Dendrophyllia ramea Bloinv.</i>	3,90±0,20
Остров Таити	Не установлен	2,70±0,25
Ископаемые кораллы		
Остров Куба	Не установлен	2,00±0,08
	"	1,50±0,04
	"	0,33±0,03
	"	3,10±0,02

Кратко рассмотрим эти условия. Брокер [3] и Бланшар [2] исследовали содержание урана, тория-232 и иония в 63 образцах современных раковин моллюсков и нашли, что они содержат хотя и небольшие, но измеримые количества урана (до $0,3 \cdot 10^{-6}$ г/г) и практически не содержат изотопов тория. Содержание иония в этих пробах было менее 1% от равновесного с ураном значения. Для изучения переноса урана из воды в современные раковины моллюсков нами было проведено определение содержания урана в 16 образцах речной и морской воды и в 30 образцах раковин моллюсков, обитавших в этих водах. Образцы были отобраны из большинства крупных рек Европейской части

Таблица 3

Содержание урана в ископаемых раковинах моллюсков (Каспийское море)

Номер образца	Вид моллюска	Место взятия образца	Возраст, млн. лет
1	2	3	4
ЛУ-160	<i>Cardium edule</i>	Махачкала	2,000
ЛУ-190	<i>Cardium edule</i>	То же	2,000
ЛУ-191	<i>Cardium edule</i>	"	1,500
ЛУ-192	<i>Didacna</i>	Пос. Дуваный	13,200
ЛУ-193	<i>Didacna</i>	Мыс Амиа	12,500
ЛУ-400	<i>Didacna</i>	Пос. Шамхал	81,000
ЛУ-401	<i>Didacna</i>	Разрез Ачису	≥ 250,000
ЛУ-308	<i>Chione gallina corrug.</i>	Скв. 14	≤ 2,000
ЛУ-315	<i>Cardium edule</i>	Мыс Тузла	≥ 38,700
ЛУ-302	<i>Ostrea</i>	Разрез Дегляжка-Беранда	≥ 35,500
ЛУ-195	<i>Chione gallina corrug.</i>	Скв. 1209	5,500

СССР (Волга, Кама, Ока, Белая, Березина, Западная Двина) и из Азовского, Черного, Каспийского, Балтийского, Белого и Баренцового морей. Для изучения распределения урана анализы проводились в трех фракциях раковины—внешней, средней и внутренней. Разделение на фракции осуществлялось растворением образца в рассчитанном количестве азотной кислоты. Полученные результаты приведены в табл. 1. Как следует из таблицы, содержание урана в раковинах моллюсков варьирует в широких пределах, от $1 \cdot 10^{-9}$ до $0,7 \cdot 10^{-7}$ г/г. Самое низкое содержание урана имеют речные и озерные моллюски вида *Anadonta* и морские мидии (*Mytilus edule*) $(1-5) \cdot 10^{-9}$ г/г. Следует отметить, что эти виды раковин содержат по сравнению с другими видами значительные количества органического вещества, которое препятствует растворению раковины в кислоте. Смешанная органико-минеральная структура, возможно, также препятствует проникновению урана в раковину. Содержание урана в органическом веществе раковины оказалось менее $5 \cdot 10^{-10}$ г/г раковины. Раковины с живыми моллюсками содержат меньше урана, чем раскрывшиеся без моллюсков, собранные в воде и на берегу из молодых песчаных отложений. Из данных послойных определений урана следует, что содержание урана по глубине слоя раковины уменьшается. Содержание урана в поверхностном и промежуточном слоях в большинстве случаев больше, чем во внутреннем слое. По-видимому, внедрение растворенного в воде урана в карбонат кальция раковины начинается вскоре после его формирования и послойное определение урана фиксирует в каждом индивидуальном образце степень проникновения урана из воды в раковины, которые в момент формирования содержали значительно меньше урана. Данные по содержанию урана в современных кораллах приведены в табл. 2. Содержание урана в современных кораллах составляет $2-4 \cdot 10^{-6}$ г/г образца, что значительно больше, чем в современных раковинах.

В табл. 3 приведены результаты определения содержания урана в ископаемых раковинах моллюсков.

Как видно из этих данных даже в молодых раковинах с возрастом несколько тысяч лет содержание урана в них намного больше, чем в современных раковинах (различие до двух порядков). Корреляции между содержанием урана в раковинах и их возрастом не замечено. Отчетливо заметно, что все раковины из отложения новокаспийской, хвалынской и хазарской трансгрессий Дагестанского и Азербайджанского побережья Каспийского моря имеют значительно больше урана, чем образцы из побережья Черного моря. Из данных послойного определения урана в ископаемых раковинах следует, что в ряде случаев внутренняя фракция содержит несколько меньше урана чем поверхностная. Это может

Содержание урана, г U_p в г образца

1 фракция	2 фракция	3 фракция
5	6	7
$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$
$(0,85 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(0,70 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(0,60 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$
$(1,53 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(1,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(1,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$
$(4,15 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(3,90 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$	$(4,10 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$
$(1,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(1,18 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	$(1,00 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
$(3,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(3,05 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	$(2,53 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$
$(1,57 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	$(1,65 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$
-	-	$4,0 \cdot 10^{-7}$
$(1,57 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	$(1,53 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	$(0,80 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$
-	$(1,90 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	$(1,77 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$
$(1,10 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	$(0,82 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	$(0,70 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$

означать, что процесс привноса урана из воды для таких раковин еще не завершен и продолжается до настоящего времени. Если этот процесс происходит, то он приведет к уменьшению определяемого возраста. Исходя из этого, раздельное послойное датирование, на наш взгляд, является важным критерием в оценке достоверности возраста: одинаковые содержания урана и одинаковые отношения $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ в поверхностной и внутренней фракциях свидетельствуют о том, что процесс привноса урана в образец завершен давно. Следует отметить, что ни в одном из исследуемых древних раковинах не найдено меньшее содержание урана в поверхностном слое по сравнению с внутренним слоем, что свидетельствовало бы о выщелачивании урана и привело бы к увеличению возраста. Если и существует градиент в содержании урана по толщине слоя раковин, то направление его определенное — уменьшение по глубине слоя раковины. Полученные нами результаты по содержанию урана в ископаемых раковинах различного возраста находятся в соответствии с данными Брокера [3], который исследуя содержание урана в двух группах ископаемых раковин с возрастом 5–12 тыс. лет и древних раковин с возрастом 20 тыс. лет — 500 тыс. лет, нашел в них идентичное содержание урана ($0,1-2 \cdot 10^{-6}$ г/г). На основании этого он сделал вывод, что привнос урана в карбонаты кальция раковины заканчивается в течение нескольких тысяч лет. Поскольку уран-иониевый метод в большинстве случаев применяется для датирования более древних отложений, привнос урана в течение нескольких тысяч лет существенно не влияет на точность определения. Обобщая, можно отметить, что упомянутые выше первые два условия метода, по-видимому, в основном выполняются для большинства образцов.

Третье условие, требующее отсутствия миграции радиоэлементов в течение времени залегания, выполняется различно в зависимости от типа пробы и геологических условий захоронения. Поэтому следует критически подходить к отбираемому на анализ образцу. Существует несколько способов обнаружения миграции урана и тория в карбонате кальция образца. По некоторым из них можно забраковать образец прямо в поле. Так, следует избегать отбора образцов из пород подверженных действию грунтовых вод, непригодны тонкостенные, произвестковавшиеся, мягкие на изломе раковины. Как уже отмечалось, очень эффективным способом обнаружения загрязнения является послойное датирование. Некоторые сведения может дать определение отношения $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$. Для воды Мирового океана и большинства морей это отношение равно 1,15 [32]. Карбонат кальция, формирующийся в таких водах, должен показывать аналогичное отношение изотопов урана или несколько меньшее в случае древних проб. Завышения же отношения могут служить признаком того, что уран привнесен в образец из грунтовых вод, для которых характерны высокие отношения $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$. Прямое указание на загрязнение образца посторонними радиоэлементами дает обнаружение в нем заметных количеств Th^{232} . Этот изотоп в ископаемых раковинах, также как и в современных, не должен содержаться в ощутимых количествах. Наличие заметных количеств тория-232 может быть лишь результатом его привноса в процессе захоронения. Вместе с Th^{232} в образец будет внесен также и ионий, причем из-за различия в геохимическом поведении Th^{230} , отношение $\text{Th}^{230}/\text{Th}^{232}$ в каждом случае будет различным [15, 21]. Помимо привноса радиоэлементов в образец происходит также уход этих элементов из кристаллической структуры карбоната кальция. Этому уходу сильно благоприятствует перекристаллизация карбоната кальция. Как известно, последний существует в двух полиморфных формах — кальцит и арагонит. В природных условиях кальцит термодинамически стабилен по отношению перехода в арагонит, напротив, арагонит термодинамически неустойчив и происходит длительный процесс перехода арагонита в кальцит. Если рентгеновский дифракционный анализ показывает отсутствие кальцита, то можно заключить, что перекристаллизации не было. Однако присутствие кальцита еще не однозначно говорит о том, что происходила перекристаллизация,

так как некоторые организмы откладывают смесь кальцита и арагонита [34]. Следующим критерием надежности определения возраста является сопоставление возраста, вычисленного по отношениям $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ и $\text{Ra}^{231}/\text{U}^{235}$ [15, 21]. Возраст по этим отношениям должен быть согласующимся. Важным критерием надежности является также определение возраста одного и того же стратиграфического горизонта по нескольким видам раковин моллюсков. По данным Турбера и др. [19], Сагануэ и др. [18], Осмонда и др. [9] применение упомянутых выше критериев надежности к кораллам привело к положительным результатам: в ископаемых кораллах отношение изотопов урана $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ близко к 1,15; содержание тория-232 в них минимально; вычисленные по $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ и $\text{Ra}^{231}/\text{U}^{235}$ отношениям возраста в большинстве случаев хорошо согласуются между собой.

В работе Кауфмана и др. [23] также отмечается, что кораллы в большинстве случаев удовлетворяют условиям уран-иониевого метода. В этой же статье обстоятельно обсуждаются результаты, полученные из анализа большого числа ископаемых раковин моллюсков. Отмечается, что в отношении раковин часто не выполняются основы метода, из-за чего около 50% исследованных авторами раковин дают ошибочный возраст. Для раковин часто наблюдается несоответствие возраста по отношениям $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ и $\text{Ra}^{231}/\text{U}^{235}$. Однако к этим образцам авторы применили не всю совокупность критериев надежности, в частности, не применено послойное датирование. В радиоуглеродном методе послойное датирование древних проб является правилом и часто позволяет детектировать загрязнение [1]. На наш взгляд, предъявляя жесткие требования к образцу при его отборе и применяя все перечисленные выше способы проверки достоверности результатов, можно получить достоверный возраст для проб, удовлетворяющих комплексу критериев надежности.

В табл. 4 приведены результаты определения возраста 7 образцов раковин моллюсков и 4 образцов кораллов по радиоуглеродному и уран-иониевому методам. Полученные результаты свидетельствуют об удовлетворительном согласии датировок в пределах ошибки определения, за исключением образцов ЛУ-193 (3 фракция) и ЛУ-325¹. Однако расхождение возраста этих проб практически укладывается в 2-х кратную статистическую ошибку определения (2σ). Кроме этого, заниженный возраст образца ЛУ-324 по C^{14} может быть обусловлен загрязнением более молодым углеродом, столь характерным для древних карбонатных проб.

Большинство исследуемых проб первоначально не содержали в осязательных количествах Th^{230} . Об этом свидетельствует ничтожно малое содержание Th^{232} в пробах и согласие возраста молодых проб по отношению $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ и радиоуглероду. Следовательно, предъявляя жесткие требования, можно отобрать для датирования раковины хорошей сохранности, практически не содержащие Th^{232} , а следовательно, и неподдержанный ураном ионий.

Внешняя и внутренняя фракции датированных проб содержат весьма близкие количества урана, которые на порядок и более выше содержания урана в современных раковинах. Эти данные в дополнение к данным Брокера [3] свидетельствуют о том, что уран в большинстве случаев вносится в раковины за период <10 тысяч лет. В то же время следует отметить, что поверхностная фракция ряда образцов содержит уран в несколько большем количестве, чем промежуточная и внутренняя фракции, что может быть обусловлено поверхностной адсорбцией. Поэтому сопоставление возраста, по-видимому, целесообразно

¹ Относительно большая ошибка определения возраста была в основном обусловлена ошибкой в определении урана колориметрическим методом. В настоящее время эта ошибка понижена до 1-2% применением радиометрического определения U^{234} с индикатором U^{232} .

Таблица 4

Результаты определения абсолютного возраста ископаемых раковин

Описание образца	Номер образца	U, 10 ⁻⁶ г/г
1	2	3
Раковины моллюсков <i>Cardium edule</i> из отложения новокаспийской террасы вблизи пос. Мамедкала, глубина 1,5 м	ЛУ-190	0,85
	1 фракция	0,65
	3 фракция	
Раковины моллюсков <i>Cardium edule</i> из древнеберегового вала у рыбзавода, 50, пос. Мамедкала, новокаспийская трансгрессия	ЛУ-191	1,50
	1 фракция 3 фракция	1,35
Раковины моллюсков <i>Chione gallina</i> сог. из скв. 14 вблизи г. Туапсе, глубина 11 м. Образец 7, представлен А.Б. Островским	ЛУ-308	0,40
Раковины моллюсков <i>Didacna</i> из верхнехвалынских отложений. Сев. окраина пос. Дуваный АзССР	ЛУ-192	3,90
	2 фракция	
	ЛУ-192 3 фракция	4,10
Раковины моллюсков верхнехвалынских отложений на мысу Амия, АзССР	ЛУ-193	1,20
	2 фракция	
	ЛУ-193 3 фракция	1,00
Раковины моллюсков <i>Didacna</i> из верхнехазарских отложений на правом берегу реки Шура-зень в с. Шамхал Даг. АССР, глубина 8,5 м	ЛУ-400	2,50
	3 фракция	
Раковины моллюсков <i>Didacna</i> из нижнехазарских отложений на правом берегу р. Ачису Даг. АССР.	ЛУ-401	1,60
	3 фракция	
Коралл из низких террас (10-15 м) местности Тортугилла, о-в Куба, Образец 112, представлен О.М. Петровым	ЛУ-325	3,10
Коралл из плиоценовых отложений в местности Канмор, о-в Куба, Образец 141/2, представлен Петровым О.М.	ЛУ-324	0,35
Коралл из покола низких террас вблизи ст. Сибонее, о-в Куба. Образец 102/70, представлен Муратовым В.М.	ЛУ-327	2,00
Коралл из покола низких террас вблизи ст. Сибонее, о-в Куба. Образец 101/70, представлен Муратовым В.М.	ЛУ-323	1,50

моллюсков и кораллов радиоуглеродным и уран-ионовым методами

$\frac{A_{U^{234}}}{A_{U^{238}}}$	$\frac{A_{Th^{230}}}{A_{Th^{232}}}$	$\frac{A_{Th^{230}}}{A_{U^{234}}}$	Возраст, лет	
			по C^{14}	по $\frac{Th^{230}}{U^{234}}$
4	5	6	7	8
1,30±0,03	-	0,024	2050±90	≤ 2700
	-	0,022		≤ 2450
1,30±0,03	-	0,037	1570±100	4100±2200
	-	0,034	1640±100	3700±2100
1,15±0,01	-	0,053	≤ 2000 (Новочерноморская терраса)	≤ 5900
1,15±0,01	22,6	0,119	13140±150	16000±3000
	-	0,136	13200±250	13900±3200
1,36±0,04	-	0,133	12480±150	15700±5300
	-	0,189		22900±4500
1,49±0,03	13,0	0,522	-	81000±2000
1,51±0,03	32,0	1,00	-	≥ 250000
1,10±0,04	-	0,360	34140±800	48900±6900
1,00±0,01	-	1,00	≥ 44650	≥ 250000
1,00±0,01	-	0,945	-	≥ 250000
1,00±0,01	-	0,936	-	≥ 250000

проводить по промежуточной и внутренней фракциям, как это принято при датировании древних раковин в радиоуглеродном методе.

Для древних трех образцов кораллов с возрастом более 250 тыс. лет (ЛУ-323, ЛУ-324 и ЛУ-327) отношение $A_{U^{234}}/A_{U^{238}}$ равно единице, т.е. весь избыточный неподдержанный U^{234} распался. Уменьшение первоначального отношения $A_{U^{234}}/A_{U^{238}} = 1,15$ до величины 1,03 в пределах ошибки определения могло произойти не ранее, чем через два периода полураспада U^{234} , т.е. возраст этих кораллов по неравновесному урану ≥ 500 тыс. лет. Этот возраст согласуется с геологическим возрастом данных кораллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсланов Х.А. В сб.: "Дендроклиматохронология и радиоуглерод". Каунас, 1972.
2. Blanchard R.L., Cheng M.H., Potratz H.A. J. Geophys. Res., 72, 4745 (1967).
3. Broecker W.S. J. Geophys. Res., 68, 2817 (1963).
4. Broecker W.S., Thurber D.L. Trans. Amer. Geophys. Union, 45, 120 (1964).
5. Broecker W.S., Thurber D.L. Science, 149, 58 (1965).
6. Ku T.L., Broecker W.S. Science, 151, 448 (1966).
7. Ku T.L. J. Geophys. Res., 73, 227 (1968).
8. Kaufman A., Broecker W.S. J. Geophys. Res., 70, 4039 (1965).
9. Osmond J.K. et al. J. Geophys. Res., 70, 1843 (1965).
10. Rona E. et al. Progress in Oceanography, Pergamon Press, 3, 289 (1965).
11. Richards H.G., Thurber D.L. Science, 152, 1091 (1966).
12. Rosholt J.N. et al. Bull. Geol. Soc. Amer., 77, 987 (1966).
13. Rosholt J.N., Emiliani C.J. Geiss. J. Geology, 71, 810 (1963).
14. Rosholt J.N. Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, 299 (1967).
15. Stearns C.E., Thurber D.L. Quaternaria, 7, 29 (1965).
16. Szabo B.J., Bosholt J.N. J. Geophys. Res., 74, 3253 (1969).
17. Sarma T.R., Kohman T.P. Trans. Amer. Geophys. Union, 46, 167 (1965).
18. Sakanoue M. et al. Radioactive Dating and Method of Low-Level Counting, 313 (1967).
19. Thurber D.L., Broecker W.S. Science, 149, 55 (1965).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ДАТИРОВАНИЯ ОКЕАНСКИХ ФОСФОРИТОВ ПО НЕРАВНОВЕСНОМУ УРАНУ

Фосфориты распространены на многих современных океанских шельфах [5], но по вопросу о времени их формирования имеются разноречивые мнения [7; 26; 27].

Использование иониевого и радиоуглеродного методов для датирования фосфоритов из района Баха (Калифорния) привело к неоднозначным результатам [25].

Эффект нарушения радиоактивного равновесия между U^{234} и U^{238} в природе [17] послужил основанием для попыток датировать океанские фосфориты по неравновесному урану, что применимо к объектам, возраст которых составляет несколько сот тысяч лет [18]. Однако отношение активностей U^{234}/U^{238} в фосфоритах из Калифорнийского бассейна, с банки Агульяс, плато Блейк и подводного поднятия Чатам оказалось близким к равновесному, что свидетельствует об их абсолютном возрасте, превышающем 1 млн. лет [30; 32].

Принципиальная возможность датирования фосфоритовых конкреций со дна океана по неравновесному урану связана с соблюдением следующих условий: уран поступает в конкреции из океанской воды с известным соотношением U^{234}/U^{238} ; изотопный состав урана в океанской воде в течение верхнечетвертичного времени не менялся; время накопления урана в конкрециях мало по сравнению с их возрастом; обмен изотопами урана между конкрециями и внешней средой не происходил.

В качестве объекта для применения этого метода датирования нами были выбраны фосфоритные конкреции с шельфов Юго-Западной Африки и Чили, поскольку их формирование, судя по геологическим и геохимическим данным, произошло в верхнечетвертичное время [2; 7; 9].

Осадки, в которых формируются конкреции, являются в основном биогенными. Диатомовые или шельфа Юго-Западной Африки содержат до 50-70% аморфного кремнезема и до 10-30% органического вещества [7, 10; 24]. На шельфе Чили также распространены диатомовые кремнистые и слабо кремнистые осадки с высоким содержанием органического вещества [12; 13; 33]. Разлагающееся органическое вещество активно извлекает уран из океанской воды, что приводит к обогащению осадков гидрогенным ураном [5; 37]. Иловые воды подобных осадков также обогащены ураном, сходным по своему изотопному составу с ураном океанской воды [3; 31].

Фосфоритовые конкреции являются типичными диагенетическими образованиями. Все их породообразующие компоненты, связанные с фосфатным веществом (фосфор, кальций, фтор) концентрируются из жидкой фазы при пересыщении ими иловых вод [4; 21]. Очевидно, что при этом происходит также соосаждение или захват фосфатным веществом урана.

Доля терригенного материала в фосфоритовых конкрециях зависит от состава вмещающих осадков. В конкрециях с шельфа Юго-Западной Африки она составляет обычно 2-5%, с шельфа Чили - до 50%. Терригенный материал представлен в основном плагиоклазами и кварцем.

Содержание урана в плагиоклазах и кварце находится обычно в пределах $(0,1-3) \cdot 10^{-4}\%$ [15; 22], а в фосфоритовых конкрециях $(30-80) \cdot 10^{-4}\%$ [8]. Следовательно, доля терригенного урана в конкрециях с шельфа Юго-Западной Африки не превышает 0,3%, а с шельфа Чили - 5%, и значительная часть заключенного в них урана происходит из океанской воды.

Таблица 1

Отношение U/P_2O_5 в фосфоритовых конкрециях, диатомовом иле и иловой воде

Место взятия образца	Образец	Число образцов	Среднее отношение $U/P_2O_5 \times 10^{-4}$
Внутренний шельф Юго-Западной Африки	Диатомовый ил	29	30
	Иловые воды	11	70
	Фосфатизированный диатомовый ил	3	0,5
	Рыхлые конкреции	3	0,6
	Уплотненные конкреции	6	1,4
	Плотные конкреции	5	1,6
Внешний шельф Юго-Западной Африки	Фосфоритовая глыба	1	2,4
Шельф Чили	Рыхлые конкреции	3	1,8
	Уплотненные конкреции	4	1,5
	Плотные конкреции	4	1,5
Шельф Марокко	То же	1	2,1
Плато Блейк*	—"	4	2
Континентальный склон Калифорнии**	—"	6	2,8
Шельф Анголы	Фосфатизированный железистый конгломерат	1	7,3

* По данным [32].

** По данным [23,26].

Вопрос о том, менялось ли отношение U^{234}/U^{238} в океане, может быть решен лишь косвенным путем. Основным источником растворенного урана в современном океане является речной сток. Для поведения урана в речном стоке характерна относительная стабильность, о чем свидетельствуют узкие пределы колебаний коэффициентов водной миграции в различных регионах [6]. Такая же стабильность характерна для отношения U^{234}/U^{238} в водах рек, что наблюдалось в европейской и азиатской частях СССР в различные сезоны года [16; 18]. В морской среде уран химически устойчив [14]. Среднее время обновления, или время жизни растворенного урана в водах Мирового океана оценивалось по скорости осадкообразования [28], по речному стоку [6] и по отношению U^{234}/U^{238} [18]. Полученные этими способами цифры находятся в пределах 200–500 тыс. лет, что свидетельствует о низких темпах изменения концентрации и изотопного состава урана в океанской воде. На этом основании можно предположить, что отношение U^{234}/U^{238} в океанской воде не менялось в течение нескольких циклов обновления урана в океане, т.е. в течение по крайней мере последнего миллиона лет.

Процесс образования конкреций протекает сравнительно быстро, о чем свидетельствует наличие литифицированных разностей в поверхностном слое верхне-четвертичных осадков [2]. Уран накапливается в конкрециях одновременно с фосфатом кальция. Отношение U/P_2O_5 в конкрециях с шельфа Юго-Западной Африки возрастает по мере их литификации от $(0,5-1) \cdot 10^{-4}$ до $(1,5-3) \cdot 10^{-4}$.

за счет того, что в иловых водах вмещающих осадков оно выше на порядок и более (табл. 1). На последних стадиях литификации конкреций отношение U/P_2O_5 в них практически не меняется.

Для литифицированных конкреций характерна высокая плотность, низкая пористость и влажность, частичная кристаллизация фосфата и образование на поверхности твердой глянцевой пленки [7, 9]. Это препятствует как дальнейшему накоплению урана, так и обмену изотопами урана между конкрециями и внешней средой.

Конкреции, находящиеся длительное время в окислительной обстановке, могут терять некоторую часть урана из наружного слоя [32]. Для конкреций из верхнечетвертичных осадков шельфов Юго-Западной Африки и Чили это исключено, поскольку они находятся в восстановительной обстановке с отрицательными значениями Eh [3, 7, 20].

Таким образом, основные условия для датирования по неравновесному урану фосфоритовых конкреций из обоих названных районов соблюдаются.

Таблица 2

Отношение активностей U^{234}/U^{238} в верхнечетвертичных фосфоритовых конкрециях

Номер п/п	Место взятия образца	Образец	Отношение, U^{234}/U^{238}
1	Шельф Юго-Западной Африки, ст. 152 (22°40' ю.ш., 14°19' 6 в.д.)	Диатомовый ил	1,179±0,010
2	То же	Фосфатизированный диатомовый ил	1,169±0,013
	Средневзвешенное для обр. 1, 2		1,175±0,008
3	То же, ст. 157 (22°28' 2 ю.ш., 14°14' 0" в.д.)	Рыхлая фосфоритовая конкреция	1,160±0,010
4	То же, ст. 152	Уплотненная фосфоритовая конкреция	1,163±0,009
5	То же, ст. 152	Плотная фосфоритовая конкреция	1,163±0,005
	Средневзвешенное для обр. 3-5		1,163±0,009
6	Шельф, Чили, ст. 250 (21°07' 8" ю.ш., 70°21' 5" з.д.)	Рыхлая фосфоритовая конкреция	1,143±0,008
7	То же	Уплотненная фосфоритовая конкреция	1,146±0,010
8	То же	Плотная фосфоритовая конкреция	1,148±0,008
	Средневзвешенное для обр. 6-8		1,146±0,005

Таблица 3

Отношение активностей U^{234}/U^{238} в дочетвертичных фосфоритовых конкрециях

Место взятия образца	Образец	Отношение U^{234}/U^{238}	
		в суммарном уране	в четырехвалентном уране
Внешний шельф Юго-Западной Африки	Фосфоритовая глыба	$1,01 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$
Шельф Анголы	Фосфатизированный железистый конгломерат	$1,00 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,01$
Шельф Марокко	Фосфоритовая конкреция	$1,00 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$
Шельф Калифорнии*	То же, наружная зона (обр. 33)	0,98	0,78
	То же (обр. 51)	0,96	0,65
	То же, внутренняя зона (обр. 33)	1,01	0,81
	То же (обр. 51)	0,99	0,71

*По данным [32].

Помимо молодых конкреций, нами были исследованы также три образца фосфоритов из дочетвертичных осадков с внешнего шельфа Юго-Западной Африки, шельфов Марокко и Анголы.

Для определения отношения U^{234}/U^{238} уран выделялся из навесок 5–20 г. Пробы разлагались при упаривании смесью азотной и хлорной кислот. Уран отделялся аммиачно-оксалатным методом и экстрагировался диэтиловым эфиром [1, 11]. Радиохимический чистый уран наносился на полированные диски из нержавеющей стали из 0,1% раствора карбоната натрия путем электроосаждения. Отношение активностей U^{234}/U^{238} измерялось на ионизационном альфа-спектрометре. Полученные результаты представлены в табл. 2 и 3.

Наиболее высокое отношение U^{234}/U^{238} измерено в диатомовых илах с шельфа Юго-Западной Африки – $1,179 \pm 0,010$ и $1,169 \pm 0,013$. Аналогичное отношение U^{234}/U^{238} установлено в ряде проб воды из Атлантического и Тихого океанов, Красного и Черного морей [18, 29, 34, 36].

В конкрециях из диатомовых илов отношение U^{234}/U^{238} составляет в среднем $1,163 \pm 0,005$, в конкрециях с шельфа Чили – $1,163 \pm 0,005$.

Расчет абсолютного возраста конкреций выполнялся по формуле одноактного привноса урана:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_t - 1},$$

где γ_0 – начальное отношение U^{234}/U^{238} в конкрециях, γ_t – отношение U^{234}/U^{238} в настоящий момент, λ – константа распада U^{234} , t – абсолютный возраст [16].

В качестве начального изотопного сдвига для конкреций с шельфа Юго-Западной Африки принята величина U^{234}/U^{238} во вмещающих илах, однако между илами и конкрециями разница в этом отношении, с учетом погрешно-

сти измерений, несущественна. В связи с этим расчет приводит к результату с большой величиной относительной погрешности - 24 ± 27 тыс. лет.

Для определения возраста конкреций с шельфа Чили в качестве начального отношения принята величина $1,167 \pm 0,007$, измеренная в воде Тихого океана у побережья Камчатки [19]. Расчет по приведенной выше формуле дает цифру их возраста 47 ± 27 тыс. лет.

В исследованных нами дочетвертичных фосфоритовых образованиях с внешнего шельфа Юго-Западной Африки, шельфов Анголы и Марокко отношение U^{234}/U^{238} равновесное или несколько ниже, что свидетельствует о возрасте, превышающем 1 млн. лет. В четырехвалентном уране дочетвертичных образцов отношение U^{234}/U^{238} ниже, чем в суммарном уране, в результате преимущественного окисления (табл. 3). В молодых образцах подобной разницы нет: в четырехвалентном уране конкреций с шельфа Чили (табл. 2, 7, 8), отношения U^{234}/U^{238} составляют соответственно $1,14 \pm 0,01$ и $1,14 \pm 0,02$, что практически идентично отношению U^{234}/U^{238} в суммарном уране.

Результаты проведенного исследования сводятся к следующему.

1. Фосфоритовые конкреции со дна океана являются объектом, который отвечает основным условиям применения метода датирования по неравновесному урану.

2. Верхний предел возраста молодых конкреций с шельфа Юго-Западной Африки составляет 51 тыс. лет, с шельфа Чили - 74 тыс. лет. Возраст древних конкреций превышает 1 млн. лет.

Вероятно, что в ходе продолжающихся океанологических исследований на дне океана будут найдены и такие фосфоритовые конкреции, возраст которых составляет первые сотни тысяч лет, что позволит датировать их по неравновесному урану более точно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия урана. Изд-во АН СССР, 1962.
2. Батурин Г.Н. Аутигенные фосфоритовые конкреции в современных осадках шельфа Юго-Западной Африки. - Докл. АН СССР, 1962, 189, №6.
3. Батурин Г.Н. Уран в иловых растворах осадков юго-восточной Атлантики. - Докл. АН СССР, 1971, 198, №5.
4. Батурин Г.Н. Фосфор в иловых водах осадков юго-восточной Атлантики. - Океанология, 1972, вып. 6.
5. Батурин Г.Н., Безруков П.Л. Фосфориты на дне океанов. - В кн.: "История мирового океана". "Наука", М., 1971.
6. Батурин Г.Н., Коченов А.В. 1969. Миграция урана в реках и время его пребывания в водах Мирового океана, морей и озер. - Геохимия, 1960, №6.
7. Батурин Г.Н., Коченов А.В., Петелин В.П. Фосфоритообразование на шельфе Юго-Западной Африки. - Литология и полезные ископаемые, 1970, №3.
8. Батурин Г.Н., Коченов А.В., Сенин Ю.М. Концентрация урана в современных океанических осадках в зонах подъема вод. - Геохимия, 1971, №4.
9. Батурин Г.Н., Петелин В.П. Конкреции фосфоритов на шельфе Чили. - Литология и полезные ископаемые, 1972, №3.
10. Емельянов Е.М., Сенин Ю.М. Особенности вещественного состава осадков шельфа Юго-Западной Африки. - Литология и полезные ископаемые, 1969, №2.
11. Кузнецов Ю.В., Легин В.К., Симоняк З.Н. Определение ультрамалых количеств изотопов урана, радия и тория в силикатных материалах из одной навески. - Радиохимия, 1968, 5, №2.
12. Романкевич Е.А., Урбанович И.М. Органическое вещество (азот, углеводы) во взвеси, донных осадков и иловой воде Перуано-Чилийского района. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1971, 89.
13. Саидова Х.М. О современных осадках района тихоокеанского побережья Южной Америки. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1971, 89.
14. Старик И.Е., Колядин Л.Б. Об условиях существования урана в морской воде. - Геохимия, 1957, №3.

15. Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.
16. Чалов П.И. Датирование по неравновесному урану. Изд-во "Илим", Фрунзе, 1968.
17. Чердынцев В.В. Об изотопном составе радиоэлементов в природных объектах в связи с вопросами геохронологии. - Труды 3 сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., Изд-во АН СССР, 1955.
18. Чердынцев В.В. Уран-238. Атомиздат, 1969.
19. Чердынцев В.В., Казачевский И.В., Кислицина Г.И., Кузьмина Е.А., Кинд Н.В. Неравновесный уран в карбонатных отложениях и определение их возраста. - Геохимия, 1966, №2.
20. Шишкина О.В. Биогенные элементы в иловых водах и роль обмена в переносе фосфатов в придонные воды. - Докл. АН СССР, 1971, 201, №3.
21. Шишкина О.В., Батурин Г.Н., Быкова В.С. Фтор в осадках и иловых водах высокопродуктивных зон океана. - Геохимия, 1972, №8.
22. Adams J.A.S., Osmond J.K., Rogers J.J.W. The geochemistry of thorium and uranium. Physics and Chemistry of the Earth, 3. Pergamon Press, N.Y., 1959.
23. Altschuler L.S., Clarke R.S., Young E.J. Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. - U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1958, 314-D.
24. Calvert S.E., Price N.B. Minor metal contents of recent organic-rich sediments off South West Africa. - Nature, 1970, 227, N 5258.
25. D'Anglejan B.F. Origin of marine phosphorites off Baja California, Mexico. Marine Geology, 1967, 5.
26. Dietz R.S., Emery K.O., Shepard F.P. Phosphorite deposits on the sea-floor off California. - Bull. Geol. Soc. Amer., 1942, 53, N 6.
27. Emery K.O. The sea off southern California. - J. Wiley, N.Y., 1960.
28. Goldberg E.D., Arrhenius G.S. Chemistry of Pacific pelagic sediments. - Geochim. et cosmochim. acta, 1958, v. 13, N 2/3.
29. Koide M., Goldberg E.D. Uranium-234/Uranium-238 ratios in sea water. Progress in oceanography, 1965, 3.
30. Kolodny Y. Are marine phosphorites forming today? - Nature, 1969a, 224, N 5223.
31. Kolodny Y. Studies in geochemistry of uranium and phosphorites. Ph. D. Dissertation, Univ. of California, Los Angeles, 1969 b.
32. Kolodny Y., Kaplan I.R. Uranium isotopes in sea-floor phosphorites. - Geochim. et cosmochim. acta, 1970, 34, N 1, 3.
33. Neaveison E. The sea-floor deposits. I. General characters and distribution. Discovery Rep., 1934, 9.
34. Somayajulu B.L.K., Goldberg E.D. Thorium and uranium isotopes in sea water and sediments. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1966, v. 1, N 3.
35. Thurber D.L. The uranium content of sea water. - Trans. Amer. Geophys. Union, 1964, v. 45, N 1.
36. Umemoto S. U^{234}/U^{238} in seawater from the Kuroshio region. - J. Geophys. Res., 1965, 70, N 20.
37. Veeh H.H. Deposition of uranium from the ocean. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1967, 3, N 2.

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА МИНЕРАЛОВ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ПО НЕРАВНОВЕСНОМУ УРАНУ

Изучение возраста эпигенетических гипергенных образований представляет интерес не только с точки зрения хронологии геологических явлений. Знание абсолютного возраста необходимо для определения масштабов и интенсивности перераспределения химических элементов, количественной интерпретации ореолов радиогенного свинца и решения некоторых других прикладных задач. Однако определение геологического и абсолютного возраста многочисленных экзогенных образований в корах выветривания, по-прежнему, остается трудной задачей. Геолого-минералогические методы, и то не всегда, позволяют выявить лишь последовательность формирования минеральных образований, а ядерно-геохронологические методы для этой цели еще недостаточно разработаны.

Возможность датировки по неравновесному урану теоретически определяется знанием изотопных отношений U^{234}/U^{238} в минералообразующем растворе и физической модели восстановления радиоактивного равновесия. В ряде случаев эти параметры могут быть с достаточной достоверностью установлены или оценены предположительно и, следовательно, значения абсолютного возраста "молодых" гипергенных минеральных образований по неравновесному урану могут быть определены.

Изотопные отношения U^{234}/U^{238} в природных водах в первом приближении изучены [1] и эти данные могут быть экстраполированы в прошлые периоды кайнозоя, так как характер течения геохимических процессов за это время мало изменился. Кроме того, дополнительную информацию о возможном отношении U^{234}/U^{238} в минералообразующих растворах можно получить по изотопному составу урана в выщелатах.

Для обоснованного выбора физической модели расчета значений абсолютного возраста необходимо оценить соотношение между временем образования минерала (T) и его возрастом (t). В данном случае возможны две крайние простейшие модели. А именно, образование минерала в течение короткого времени ($T \ll t$) и равномерное его формирование в течение всего времени существования ($t \approx T$). Решения дифференциального уравнения, описывающего изменение изотопного состава урана во времени, в этих условиях будут различными [2]. Выбор модели может быть обоснован в каждом конкретном случае минералогическими исследованиями.

Аппаратура и методика датирования по неравновесному урану разработаны и описаны [2].

Урановая гидротермальная минерализация приурочена к пластообразным телам фельзитов и их туфов, залегающих в пологом крыле брахиантиклинали, сложенной девонскими горными породами. Минерализация настуран-гематитового и настуран-фемолитового состава представлена пологопадающими зонами. Абсолютный возраст эндогенной минерализации установлен по свинец-свинцовой изохроне и равен 360 ± 8 млн. лет. Определение геологического возраста вторичных гипергенных минералов затруднено отсутствием в районе более молодых осадочных образований, чем девонские. Судя по геологической истории региона наиболее вероятными эпохами проявления гипергенеза являются триасюрская и четвертичная.

В табл. 1 приведены результаты изотопного анализа урана выщелатов из минерализованных фельзитов от поверхности до глубины 36 м. Очевидно, от-

Таблица 1

Отношение U^{234}/U^{238} в выщелатах из фельзитов

Образец	U^{234}/U^{238} (γ_0)
Фельзит с глубины 0-5 м	1,930 \pm 0,035
То же " 15-25 м	1,658 \pm 0,015
" " " 31-36 м	1,295 \pm 0,037

отношение U^{234}/U^{238} в минералообразующих растворах для расчетов возраста следует выбрать между 1,295 и 1,930. Кроме того, это отношение должно быть выше наблюдаемого во вторичных минералах.

Средний изотопный состав урана в природных водах, омывающих урановые воды, характеризуется отношением U^{234}/U^{238} равным 1,15, а воды ореолов - 1,5 [1]. Следовательно, полученные экспериментально значения изотопных отношений урана в выщелатах согласуются с наблюдаемыми в современных водах и могут быть приняты для расчета возраста. По-видимому, при интерпретации результатов вычислений предпочтение следует отдать возрастам, получаемым по меньшим сдвигам изотопного состава урана (γ_0), так как эти величины сдвигов ближе к средним значениям.

Минералогическими наблюдениями четко фиксируется, по крайней мере, два последовательных этапа гипергенных изменений. Один по ним характеризуется отложением в зоне цементации гипергенного настурина в виде тонких прожилков, второй - развитием вторичной минерализации по гипергенному настурану. Поэтому можно образование гипергенного настурана и вторичной минерализации по нему рассматривать как самостоятельные эпохи оживления гипергенных процессов, кратковременные по сравнению с возрастом этих минералов.

Тогда значения абсолютного возраста по неравновесному урану при условии $t \gg T$ следует определять из соотношения [2]

$$\frac{\gamma_t - 1}{\gamma_0 - 1} = e^{-\lambda_2 t},$$

где γ_0 и γ_t - отношение U^{234}/U^{238} в минералообразующем растворе и минерале,

$\lambda(2)$ - постоянная радиоактивного распада U^{234} ,

t - возраст минерала.

В табл. 2 приведены результаты изотопных анализов урана во вторичных минералах и вычислений абсолютного возраста при различных значениях γ_0 . Близкий к равновесному изотопный состав урана в образцах гипергенного настурана (обр. 1-4) свидетельствует о том, что его возраст составляет 2 млн. лет или, возможно, несколько больше. Максимальное значение возраста не превосходит 25 млн. лет. Во всяком случае принимать его возраст триасюрским нет оснований. Кроме того, если считать, что этот настуран имеет возраст между 1,0-2,5 млн. лет, то оказывается имеются и другие вторичные минералы этого же возраста: уранофан (обр. 9) и бета-уранотил (обр. 12). Другой образец уранофана (обр. 8), по-видимому, в настоящее время разрушается, так как в нем имеется избыток радиогенного свинца и изотопные отношения урана меньше единицы.

Значения абсолютного возраста всех остальных исследованных минералов находятся в пределах от 32 до 806 тыс. лет, но если принять γ_0 по среднему значению в выщелатах, то пределы их возраста сократятся до 332-683 тыс. лет. Это дает основание выделить второй период оживления процессов гипергенного минералообразования. Геохимическая особенность этих двух

Таблица 2

Результаты определения U^{234}/U^{238} и вычислений значений абсолютного возраста вторичных минералов

Характеристика проб	Глубина залегания, м	Баланс радиогенного свинца (избыток + недостаток -), %	U^{234} ----- U^{238}	Вероятные значения абсолютного возраста, тыс. лет		
				$\gamma_0=1,295$	$\gamma_0=1,658$	$\gamma_0=1,930$
Настуран гипергенный из микропрожилков в слабо окисленной настуран-гематитовой зоне	55	-0,79	1,001±0,008	2100	2360	2490
Фельзит, обогащенный гипергенным настураном	85	-0,016	1,009±0,009	1270	1560	1690
Настуран гипергенный из микропрожилков в фельзитах	62	-1,00	0,999±0,013	-	-	-
Настуран гипергенный, окисленный	55	+3,34	0,985±0,008	-	-	-
Фельзит, обогащенный гипергенным настураном	55	-0,79	0,982±0,009	-	-	-
Фосфуранилит, замещающий прожилок гипергенного настурана	62	-	1,136±0,013	281	573	700
Фосфуранилит	62	-	1,270±0,015	32	332	450
Уранофан из окисленных фельзитов, ассоциирующий с гидроксидами железа	21	+1,20	0,951±0,08	-	-	-
Уранофан, замещающий гипергенный настуран	25	-0,93	1,008±0,008	1310	1600	1730
Фосфуранилит в ассоциации с гидроксидами железа	32	+0,34	1,144±0,013	193	552	678
Фосфуранилит, замещающий гипергенный настуран	32	-1,66	1,122±0,012	322	614	739
Бета-уранолит, замещающий гипергенный настуран	30	-1,92	1,019±0,005	997	1290	1420
Отенит из кварцевого прожилка с гипергенным настураном	35	-2,31	1,101±0,010	390	683	806

периодов образования вторичных минералов состоит в том, что в первый произошло формирование окислов и силикатов, а во второй — фосфатов.

Следовательно, выделение этих двух эпох гипергенеза становится еще более надежным и подтверждается принятая для расчета возраста физическая модель минералообразования.

В зоне окисления был встречен радиобарит в виде пластинчатых зональных кристаллов размером 1–5 мм. Содержание радия в радиобарите составляет $n \cdot 10^{-8}$ г/г при отсутствии урана. Учитывая период полураспада радия (1590 лет) и его содержание в барите, превышающее кларковое в десятки тысяч раз, можно утверждать, что возраст радиобарита менее 10–11 тыс. лет.

Наличие фельзитов и вторичных минералов с изотопными отношениями урана меньше единицы (обр. 4 и 5) также свидетельствует о проявлении третьего современного периода активизации экзогенных процессов. Современные подземные воды имеют хлоридно-сульфатно-натриевый состав с минерализацией порядка 3–10 г/л. Это дает основание полагать, что третий период гипергенного минералообразования, начавшийся 10–11 тыс. лет тому назад, продолжается в настоящее время.

Таким образом, по неравновесному урану удалось выявить и датировать три периода оживления гипергенного минералообразования, наличие которых подтверждается особенностями состава вторичных минералов разных периодов. Исследование показало возможность применения датирования по неравновесному урану для изучения вторичных изменений урановой минерализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сыромятников Н.Г. Миграция изотопов урана, радия и тория и интерпретация радиоактивных аномалий. Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1961.
2. Чалов П.И. Датирование по неравновесному урану. Изд-во "Илим", Фрунзе, 1968.

ОПТИМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ СЧЕТА ПРИ РАДИОУГЛЕРОДНОМ ДАТИРОВАНИИ

В связи с очень низким уровнем активности природного радиоуглерода для получения требуемой статистической точности при датированиях необходимо проводить счет в течение продолжительного времени - в течение нескольких суток для каждого образца и стандартов. В большинстве радиоуглеродных лабораторий как образцы, так и стандарты измеряются в течение одинакового времени (до 48 часов).

Для выведения формулы оптимального распределения времени счета образца и стандартов нами использован математический подход, аналогичный представленному Яноши (1968) для поглощения γ -излучения в веществе. При этом учитывалось, что процесс поглощения излучения

$$I(d) = I_0 e^{-ud}$$

и радиоактивный распад -

$$N_t = N_0 e^{-ct}$$

описываются формально одинаковой экспоненциальной зависимостью. При этом

$$T = \frac{1}{c} \ln \frac{N_0}{N_t} = \tau \ln \frac{N_0}{N_t},$$

где N_t - скорость счета образца,

N_0 - скорость счета современного стандарта,

N_f - скорость счета фона,

c - константа радиоактивного распада углерода C^{14} ,

$\tau = \frac{1}{c} \cdot 8030$ лет - средняя продолжительность жизни атома C^{14} ,

T - возраст образца.

Если

t_0, t_T и t_f - время счета современного стандарта, образца и фона

и n_0, n_T и n_f - соответственно количество полученных счетов (импульсов), тогда:

$\frac{n_0}{t_0} = N_0 + N_f$ - скорость счета современного стандарта (с фоном)

$\frac{n_t}{t_T} = N_t + N_f = N_0 e^{-cT} + N_f$ - скорость счета образца (с фоном)

и

$\frac{n_f}{t_f} = N_f$ - скорость счета фона.

Ясно, что для современного стандарта T_0 соответствует возраст 0 лет, для фона $T_f \rightarrow \infty$, а измеряемый образец T может иметь возраст от 0 до ∞ .

Дисперсию возраста ($\bar{\sigma}_t^2$) датированного образца, равняющуюся квадрату стандартной ошибки определяемого возраста, можно, по Яноши, выразить формулой:

$$\bar{\sigma}_t^2 = \left[\frac{1}{c^2} \frac{N_0 + N_f}{t_0} \cdot \frac{1}{N_0^2} + \frac{N_t + N_f}{t_T} \cdot \frac{1}{N_t^2} + \frac{N_f}{N_t} \left(\frac{1}{N_t} + \frac{1^2}{N_0} \right) \right]. \quad (1)$$

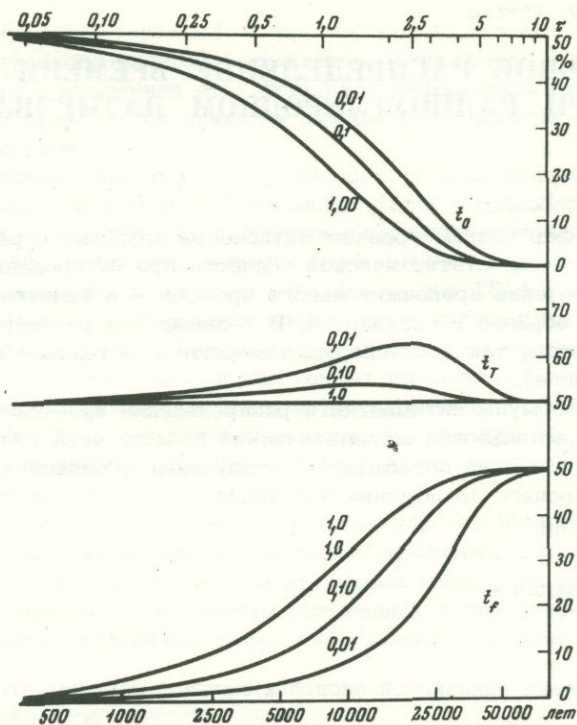


Рис. 1. Оптимальное распределение суммарного времени датирования в зависимости от возраста образца

Из общей теории ошибок известно, что при определении отношений двух интенсивностей, минимальная ошибка получается в случае, если времена счета обеих обратно пропорциональны квадратным корням из скоростей их счета:

$$t_i \sim \frac{1}{\sqrt{N_i}}, \quad \text{где } i = 1, 2, \dots \quad (2)$$

Учитывая зависимость (2), можно минимизировать дисперсию ($\bar{\Delta}_t$) относительно времен счета. После несложных преобразований из формулы (1) получаем для отношений времен счета:

$$t_0 : t_T : t_f = \sqrt{N_0 + N_f} : e^{cT} \sqrt{N_0 e^{-cT} + N_f} : (e^{cT} - 1) \sqrt{N_f}.$$

Обозначая $\frac{N_f}{N_0} = a$, получаем

$$t_0 : t_T : t_f = \sqrt{1 + a} : e^{cT} \sqrt{e^{-cT} + a} : (e^{cT} - 1) \sqrt{a \dots} \quad (3)$$

Из отношений (3) можно численно вычислять оптимальное распределение суммарного времени $t = t_0 + t_T + t_f$ для любых значений a и cT . Стандартная ошибка определения возраста в этом случае будет минимальная.

Из (3) получаем для t_0 , t_T и t_f следующие выражения:

$$t_0 = \frac{\sqrt{1+a}}{\sqrt{1+a+e^{cT}}\sqrt{e^{cT}+a+(e^{cT}-1)\sqrt{a}}} \cdot 100\%;$$

$$t_T = \frac{e^{cT}\sqrt{e^{-cT}+a}}{\sqrt{1+a+e^{cT}}\sqrt{e^{-cT}+a+(e^{cT}-1)\sqrt{a}}} \cdot 100\%;$$

$$t_f = \frac{(e^{cT}-1)\sqrt{a}}{\sqrt{1+a+e^{cT}}\sqrt{e^{-cT}+a+(e^{cT}-1)\sqrt{a}}} \cdot 100\%.$$

Зависимость t_0 , t_T и t_f от возраста образцов вычислена на электронно-вычислительной машине НАИРИ-2. Результаты для значения $a = 0,01, 0,1$ и $1,0$ представлены на рис. 1. Стандартную ошибку возраста (\bar{x}_T) при условии оптимального распределения времени счета (3) можно вычислить из выражения (1):

$$\bar{x}_T = \frac{1}{c\sqrt{t}} \left[\frac{1}{\sqrt{N_0+N_f} + \sqrt{N_f}} + \frac{1}{\sqrt{N_t+N_f} - \sqrt{N_f}} \right] =$$

$$= \frac{1}{c\sqrt{tN_0}} \left[\frac{1}{\sqrt{1+a} + \sqrt{a}} + \frac{1}{\sqrt{e^{-cT}+a} - \sqrt{a}} \right]$$

Соответственно относительная ошибка вычисляется по уравнению:

$$\frac{\bar{x}_T}{T} = \frac{1}{cT\sqrt{tN_0}} \left[\frac{1}{\sqrt{1+a} + \sqrt{a}} + \frac{1}{\sqrt{e^{-cT}+a} - \sqrt{a}} \right] \cdot 100\%.$$

На рис. 2 б представлена зависимость относительной ошибки от возраста датируемого образца при применении оптимального распределения счетного вре-

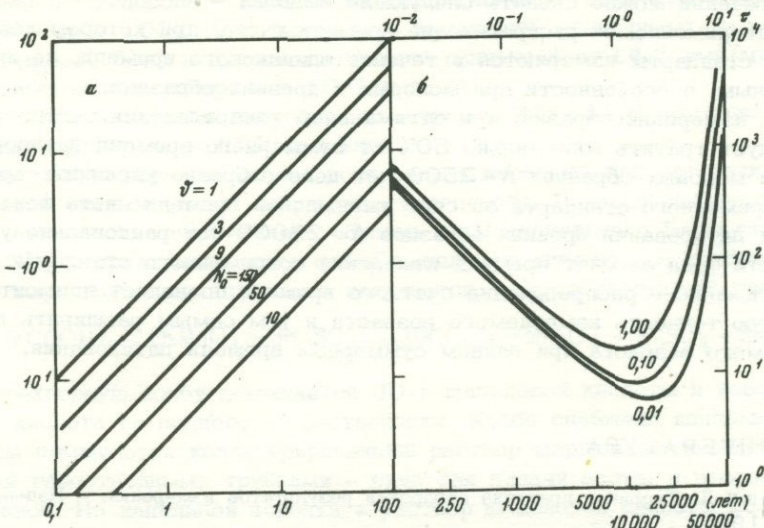


Рис. 2а. Монограмма для вычисления относительной ошибки датирования
Рис. 2б. Зависимость относительной ошибки от возраста образца при применении оптимального распределения счетного времени

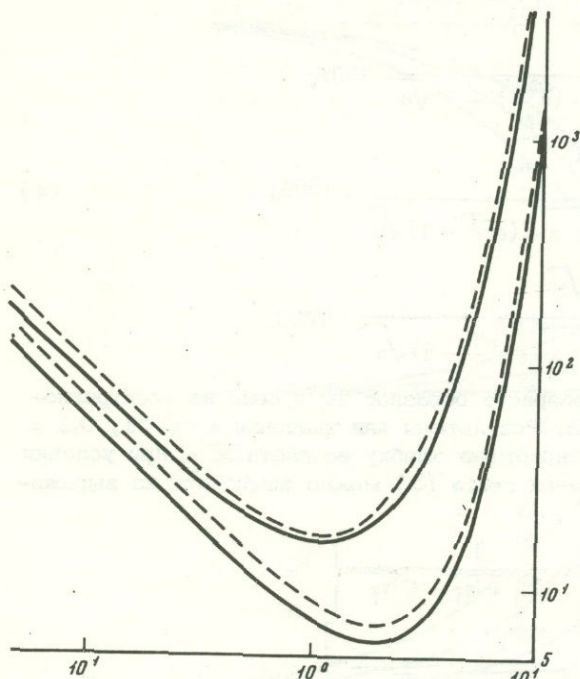


Рис. 3. Зависимость относительной ошибки от возраста при применении оптимального (сплошная линия), и равномерного (прерывистая линия) распределения счетного времени

мени. С помощью графиков, представленных на рис. 2 а и б, можно легко найти относительную ошибку датированного возраста при различных значениях N_0 и t , а также t (т.е. суммарное время датирования) для получения требуемой статистической точности.

Для иллюстрации эффективности описанного метода распределения счетного времени нами вычислялась формула для относительной ошибки возраста при $t_0 = t_T = t_f = \frac{t}{3}$. Из (1) получаем

$$\frac{\bar{\alpha}_T}{T} = \frac{100}{\sqrt{\frac{1}{3} - tN_0 cT}} \sqrt{2a(1 - e^{cT} + e^{2cT}) + (1 + e^{cT})}, (\%) \quad (6)$$

Почти аналогичное выражение было получено и в работе Фельбера [2].

Приведен численный расчет по (6) для нескольких значений N_0 и a в зависимости от cT (рис. 3).

В заключении можно сделать следующие выводы.

1. Общеприменяемое распределение времени счета, при котором как образцы, так и стандарты измеряются в течение одинакового времени, не является рациональным, в особенности при молодых и древних образцах.
2. Для измерения образца, при оптимальном распределении счетного времени следует тратить минимально 50% от суммарного времени датирования.
3. При молодых образцах $A < 2500$ лет целесообразно увеличить время счета современного стандарта за счет уменьшения времени счета фона.
4. При датировании древних образцов $A > 25000$ лет рационально увеличить время счета фона за счет времени измерения современного стандарта.
5. Оптимальное распределение счетного времени позволяет повысить статистическую точность измеряемого возраста и тем самым расширить диапазон определяемого возраста при данном суммарном времени датирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яноши Л. Теория и практика обработки результатов измерения. - Изд-во "Мир", М., 1968. ..
2. Felber H. Über die Leistungsfähigkeit einer C = 14 = Altersbestimmungsapparatur. Mitteilug des Instituts für Radiumforschung, 1962, N 549.

РАДИОУГЛЕРОДНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ТБИЛИССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ НАУЧНОЙ ТЕМАТИКИ

В радиоуглеродной лаборатории ТГУ для счета малых активностей радиоуглерода был использован газовый метод.

Конструкция пропорционального счетчика была разработана в нашей лаборатории [1, 4, 5, 6].

Пропорциональный счетчик был изготовлен из нержавеющей стали. Объем счетчика — 1,6 л., давление газа 2 атм., рабочим газом служит CO_2 . Счетчик питается симметрично двумя высоковольтными выпрямителями ВС-22. Стабилизированное отрицательное высоковольтное напряжение подается на катод счетчика, а положительное высоковольтное стабилизированное напряжение — на анод счетчика.

Точность полученных результатов во многом зависит от стабильности и надежности работы элементов системы регистрации.

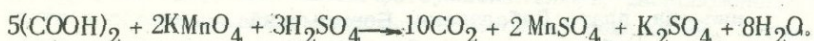
Учитывая это, в радиоуглеродной лаборатории ТГУ разработана Электрическая система регистрации малых активностей радиоуглерода с помощью полупроводниковых приборов. Усилитель, амплитудный дискриминатор и схема антисовпадения собраны на полупроводниках, использование которых обеспечивает высокую стабильность работы [3].

В течение последних лет в лаборатории сконструирована и изготовлена оригинальная система сжигания образцов с применением калориметрической бомбы. Данный метод экономичен по времени значительно упрощает процесс сжигания образца и улучшает качество полученного газа [2].

В результате измерений эталонных образцов (в качестве эталона древнего углерода использовались антрацит и мрамор, а в качестве эталона активности современного углерода — каранач из лесов Саирме — срез 1910 г. и восточный бук — срез 1932 г. В результате измерений, проводимых до реконструкции установок, были получены следующие данные: фон = 14,2 имп/мин, чистый счет современного углерода — 16,6 имп/мин.

Последние измерения несколько изменились: фон = 11,6 имп/мин, счет современного углерода — 17,2 имп/мин.

В настоящее время почти во всех радиоуглеродных лабораториях мира используется единый эталон современного углерода. В нашей лаборатории определена активность современного образца из Национального Бюро стандартов США (NBS), представляющего собой шавелевую кислоту, из которой с помощью марганцево-кислого калия получается CO_2 по следующей реакции:



В трехгорлую колбу помещается 30 г шавелевой кислоты и добавляется серная кислота до полного ее растворения. Колба снабжена капельной воронкой, где помещается концентрированный раствор марганцево-кислого калия, и двумя газоотводными трубками — одна для подачи азота, а вторая для вывода газов. Из капельной воронки в раствор шавелевой кислоты по каплям добавляется марганцево-кислый калий. Выделенный CO_2 выходит из колбы вместе с азотом и вымораживается в ловушках.

Для контроля нормальной работы установок, а также для сопоставления наших измерений с датировками других радиоуглеродных лабораторий ранее нами

Таблица 1

Определение возраста методом счета малых активностей C^{14}

Номер образца	Образец и место взятия	Возраст в годах, по C^{14}
ТБ-1	Древесный уголь, дер. Уплисхихе, Катланис хеви (представлен Д. Хахуташвили)	3075±150
ТБ-2	Древесный уголь, дер. Уплисхихе, селище Бамбеби (Д. Хахуташвили)	1985±140
ТБ-3	Древесный уголь г. Ахалсхихе. Амиранис гора, (Т. Чубинишвили)	3720±165
ТБ-4	Древесный уголь, г. Ахалсхихе, Амиранис гора, (Т. Чубинишвили)	4835±180
ТБ-5	Древесный уголь, дер. Чаладили, холм Зурга (Т. Микеладзе)	3470±190
ТБ-6	Древесный уголь, дер. Сакоркио, холм Симагре (Т. Микеладзе)	2660±145
ТБ-7	Древесина (балки и доски) из стены Сванской башни, дер. Мужали, Местийский район, башня роза Калданов (Г. Читая)	900±110
ТБ-8	Древесный уголь, г. Мхета (А. Каландадзе)	1480±130
ТБ-9	Древесный уголь, г. Ахалсхихе, Амиранис гора (Т. Чубинишвили)	4625±170
ТБ-10	Древесина (береза), Новгородская обл., торфяное болото (А.Л. Девирц)	5590±260
ТБ-11	Древесина, г. Цулукидзе (Государственный музей Груз.ССР)	250
ТБ-14	Древесный уголь, дер. Садахло, Марнеульский район, холм Геой-тепе (Т. Чубинишвили)	2870±160
ТБ-15	Древесный уголь, дер. Шаумяна, Марнеульский район, холм Шаумяна, глубина залегания 2,2 м (А. Джавахишвили)	5920±300
ТБ-16	Древесный уголь, дер. Шаумяна, Марнеульский район, холм Шулавери I, глубина залегания 4,4 м (А. Джавахишвили)	6625±210
ТБ-17	Окаменевшее дерево с большим содержанием смолы, Сагареджо, III терраса, р. Иори (Л. Гогичайшвили)	20590±680
ТБ-18	Озерные осадки с органической примесью, Сагареджо, II терраса р. Иори (Л. Гогичайшвили)	14160±500
ТБ-19	Осоково-гипновый торф из торфяника Гомнис-тба, плато Дабадзвели; Боржомский район, глубина залегания 2 м (Н. Маргалитадзе)	2230±150
ТБ-20	Торф из торфяника Гомнис-тба, плато Дабадзвели, Боржомский район, глубина залегания 4 м (Н. Маргалитадзе)	5120±200
ТБ-21	Углистый суглинок, Львовский филиал института геофизики АН Укр.ССР (Гофштейн)	2050±360
ТБ-22	Осоково-сфагновый торф из торфяника Церос-тбис-чаоби (плато Дабадзвели, Боржомский район), глубина залегания 11 м (Н. Маргалитадзе)	2370±150

Таблица 1 (окончание)

Номер образца	Образец и место взятия	Возраст в годах, по C^{14}
ТБ-23	Осоково-сфагновый торф из торфяника Церос-тбис-чаоби (плато Дабадзвели, Борхомский район), глубина залегания 5 м (Н. Маргалитадзе)	2370±150
ТБ-24	Полубугленое дерево, дер. Уплисххе, Горийский район (Д. Хахуташвили)	1925±175
ТБ-25	Полубугленое дерево, дер. Уплисххе Горийский район (Д. Хахуташвили)	1130±125
ТБ-33	Торф из района Сагареджо (Л. Гогичайшвили)	3450±270
ТБ-37	Древесный уголь, Тбилиси, район Дигоми (Г. Абрамишвили)	2730±130
ТБ-38	Бинты Египетской мумии (TARKHA II)	4350±160
ТБ-40	Остатки одежды мумифицированного трупа, с. Цниси, Ахалский район (П. Пирпилашвили)	990±90
ТБ-41	Кости, с. Цуцхвати, Бизонская пещера (Л. Маруашвили)	38000
ТБ-42	Торф, Гагра, устье р. Колхидка (Ч. Джанелидзе)	4460±150
ТБ-43	Торф, Гагра, устье р. Колхидка, со дна моря, на глубине 5 м (Ч. Джанелидзе)	7530±380

был определен возраст археологического образца из Новгородской области, датированный до нас радиоуглеродной лабораторией "ГЕОХИ" и в настоящее время датирован бинт Египетской мумии (TARKHAN II), возраст которой определен в пяти зарубежных радиоуглеродных лабораториях: в Аризонской (4200±90), Бирмингемской (4206±68), Калифорнийской (4265±80), в лаборатории Британского музея (4150±110) и в национальной физической лаборатории Великобритании (4310±90).

Наши данные (4330±160) согласуются с результатами этих лабораторий.

Список датируемых образцов приведен в конце статьи, в табл. 1.

Наряду с газовым методом счета малых активностей C^{14} , в настоящее время нами освоен и сцинтилляционный метод.

В лаборатории имеется сцинтилляционный спектрометр французской фирмы "Энертехник" (SL=30), представляющий собой двухканальную счетную установку.

β -частицы регистрируются двумя фотоумножителями, расположенными друг против друга и соединенными в электрическую схему совпадения. Сигналы с выхода ФЭУ поступают на логарифмический усилитель со степенью усиления 1300, имеющий линейный выход. После этого импульсы падают в амплитудные анализаторы, работающие независимо друг от друга. Результаты счета фиксируются на цифроречитателем устройстве.

Для счета активности сцинтилляционным методом мы применяем бензол.

Синтез бензола происходит следующим образом: после сжигания образца очищенный CO_2 поступает в реактор, где происходит его поглощение металлическим литием при температуре 550-600°C. Процесс поглощения наблюдается визуально. Полученный карбид лития разлагается бидистиллированной водой и выделенный ацетилен, после очистки, поступает на ванадиевый катализатор, где конденсируется в бензол.

Указанный метод синтеза бензола из CO_2 имеет определенные преимущества перед другими методами, а именно: выделяемый при разложении карбида лития ацетилен обладает достаточной степенью чистоты и не требует дополнительной тщательной очистки.

Надо отметить, что весь цикл синтеза, начиная с сжигания образца и до получения бензола происходит последовательно, в одной и той же химической установке, газ, после измерения его активности пропорциональным счетчиком, можно использовать для получения бензола.

Измерения эталонов на сцинтилляционной установке дали следующие результаты:

$$N_{\phi} = 53,23 \text{ имп/мин.}$$

Счет современного углерода - 139,8 имп/мин.

В заключении отметим, что новое оснащение радиоуглеродной лаборатории Тбилисского государственного университета дает возможность проводить датирование образцов одновременно двумя методами: газовым и сцинтилляционным, что значительно повышает надежность результатов измерения и позволяет расширить область применения этого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурчуладзе А.А., Баазов Д.И., Тогонидзе Г.И., Джиджян Р.З. - Бюллетень комиссии по опр. абс. возр., 1967, вып. 8.
2. Бурчуладзе А.А., Тогонидзе Г.И., Оганезов П.С., Пагава С.В. Труды Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", 25-27. XI, Тбилиси, 1969, 52.
3. Бурчуладзе А.А., Хазарадзе О.Л., Оганезов П.С., Геленидзе Ш.С. Материалы Всесоюзного совещания по проблеме "Вариации содержания радиоуглерода в атмосфере Земли и радиоуглеродное датирование", Вильнюс, 22-24 ноября 1971.
4. Кочашвили В.И., Мирианшвили Г.М., Бурчуладзе А.А., Джапаридзе К.Г., П.Т.Э. 1962, №6.
5. Мирианшвили Г.М., Бурчуладзе А.А. Труды Тбилисского гос. университета, 1960, 86.
6. Мирианшвили Г.М., Бурчуладзе А.А., Кирикашвили Н.Я., Баазов Д.И. Сообщения АН Груз.ССР, 1963, 31.

ПРИБОР СОВПАДЕНИЙ И АНТИСОВПАДЕНИЙ ДЛЯ ДВУХКАНАЛЬНОЙ РАДИОУГЛЕРОДНОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ УСТАНОВКИ

Широкое применение при определении абсолютного возраста по C^{14} сцинтилляционным методом нашли двухканальные счетные системы на совпадениях [1-4].

Измерение радиоуглерода при определении возраста ведется на низкофоновых одно- и двухканальных сцинтилляционных счетных установках.

Одноканальные радиоуглеродные сцинтилляционные счетные установки отличаются сравнительной простотой, однако более склонны к различного рода помехам и неустойчивостям, а также обладают меньшей эффективностью регистрации C^{14} .

Счетно-анализирующие устройства таких установок выполняются как на транзисторах [5; 6], так и на электронных лампах [7; 8]. Установка представляет собой сцинтилляционный спектрометр на жидком сцинтилляторе. Выделение счетного окна для заданного значения энергий β -частиц радиоуглерода осуществляется амплитудными анализаторами с широким регулируемым каналом [9; 10]. Серийно выпускаемых нашей промышленностью установок такого типа нет, поэтому количество конструктивных решений при их создании достаточно велико.

Низкофоновые радиоуглеродные счетные установки для измерения малых количеств β -активности, выделенной из природных органических материалов, должны обладать высокой надежностью и стабильностью в работе, чтобы максимально исключить влияние различных факторов, не связанных с флуктуацией чисто радиоактивного β -излучения C^{14} .

Применение метода двойных совпадений позволяет значительно повысить надежность, стабильность и эффективность регистрации радиоуглеродных счетных установок. На рис. 1 представлена блок-схема двухканальной радио-

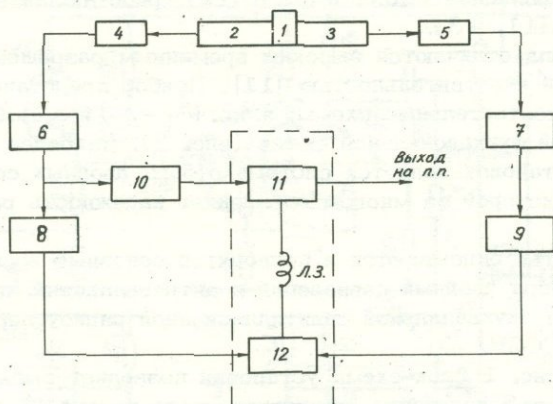


Рис. 1. Блок-схема 2-х канальной радиоуглеродной сцинтилляционной счетной установки

1 - фото-кювета для образца; 2, 3 - фотоумножители (ФЭУ); 4, 5 - катодные повторители; 6, 7 - широкополосные или спектрометрические импульсные усилители; 8, 9, 10 - амплитудные дискриминаторы; 11 - схема совпадений (э. о. с.); 12 - схема антисовпадений (а. с.); Л.З. - линия задержки

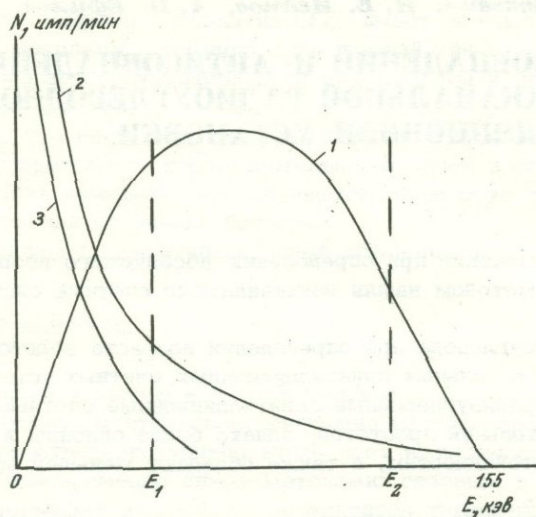


Рис. 2. Форма исследуемого излучения на выходе сцинтиляционных счетчиков радиоуглеродных установок при измерении естественного C^{14}

1 - форма β -спектра C^{14} ; 2, 3 - кривые распределения фона (пф) и шумов сцинтиляционных счетчиков (пш); $(E_1 - E_2)$ - участок энергетического спектра, выбираемого при измерении

углеродной сцинтиляционной установки. Для достижения максимального значения отношения "сигнал - фон", что весьма существенно для низкофоновых установок, измерение радиоуглерода (рис. 2) при определении возраста ведется в диапазоне энергий $(E_1 - E_2)$.

Задача схемы совпадений заключается в том, чтобы выделить случаи одновременного поступления импульсов на входы и сигнализировать о таком событии [11].

Нами принята так называемая диодно-ключевая схема элемента отбора совпадений и антисовпадений (э.о.с. и а.с.) [12], работающая на принципе "выбора меньшего" [11, 13].

Схемы такого типа отличаются высоким временным разрешением ($\sim 3 \cdot 10^{-9}$ сек) и низкой чувствительностью [11]. Прибор представляет собой практически две самостоятельные схемы: э.о.с. ($\wedge_1 - \wedge_5$) и а.с. ($\wedge_6 - \wedge_{10}$), работающие по общей функциональной схеме (рис. 3). Наиболее важным элементом таких установок является система отбора двойных совпадений, надежность работы которой во многом определяет надежность работы самой установки.

В настоящей статье описываются и приводятся основные исследованные характеристики прибора двойных совпадений и антисовпадений, примененного нами при разработке двухканальной сцинтиляционной радиоуглеродной установки ИМ СО АН СССР.

Приведенная на рис. 1 блок-схема установки позволяет выделить исследуемый участок спектра излучения, представленного на рис. 2, по двухканальной схеме измерения.

Вспышка света, образованная в жидком сцинтиляторе при β -распаде ядер атомов C^{14} , регистрируется двумя сцинтиляционными счетчиками (ФЭУ), преобразующими световое излучение в импульсы электрического напряжения, которые поступают через согласующие элементы - катодные повторители на электронно-усилительные тракты каналов.

Обе схемы (рис. 3) состоят из двух каналов, элемента отбора совпадений (антисовпадений, дискриминатора и выходного катодного повторителя.

Каждый канал схемы включает входной катодный повторитель, дифференцирующую RC-цепочку ($R_D \cdot C_D$) и триггер для формирования сигналов, подаваемых на сопротивление в катодной цепи диода. Элемент отбора представляет собой диодно-ключевую схему с общ.й нагрузкой R в анодной цепи диодов.

Напряжение, снятое с сопротивления R , подается на диодный дискриминатор, уровень дискриминации которого может регулироваться потенциометром R_D .

Сигнал с выходного дискриминатора поступает на катодные повторители [Λ_5 и Λ_{10}] и дальше на регистрирующее устройство.

На рис. 4 представлены исследованные значения практического разрешающего времени схем э.о.с. и а.с., которые хорошо согласуются с теоретическим

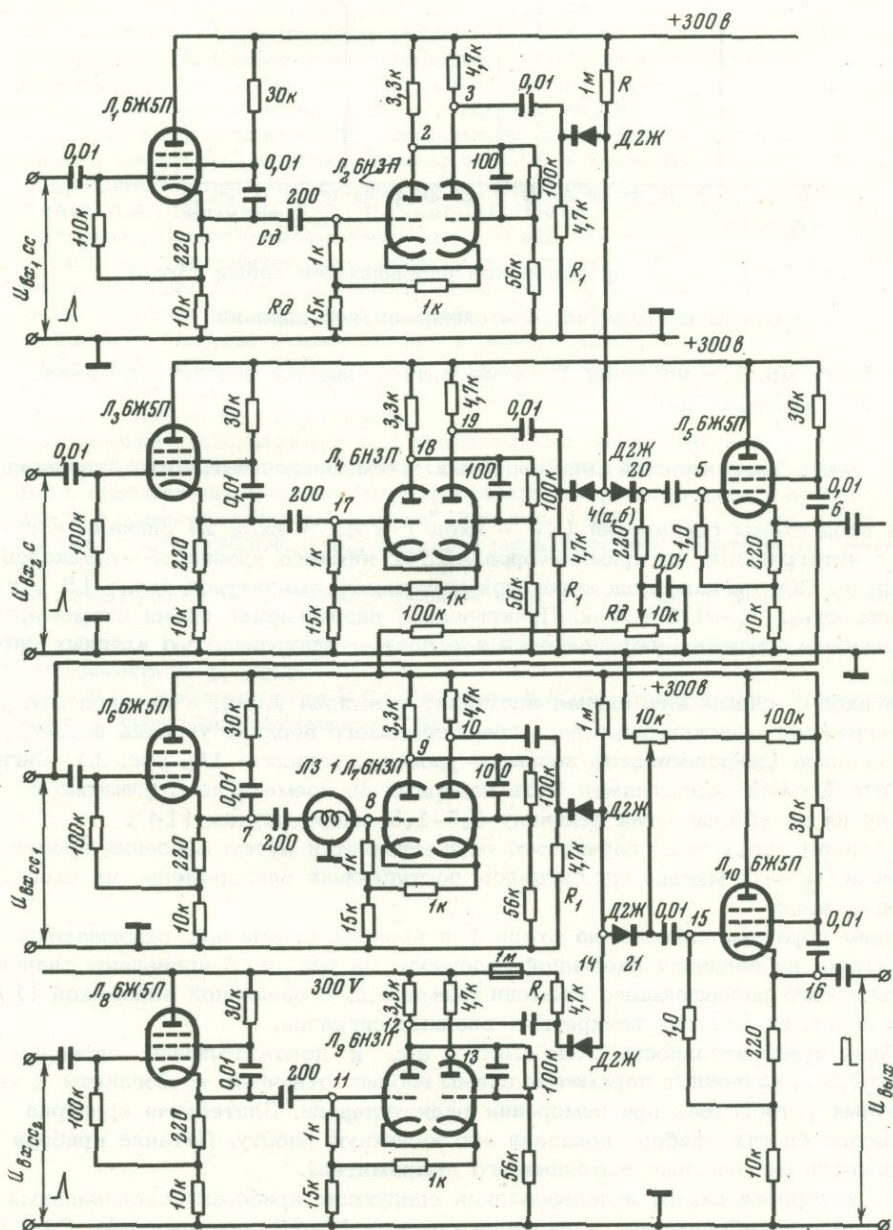


Рис. 3. Принципиальная электрическая схема прибора

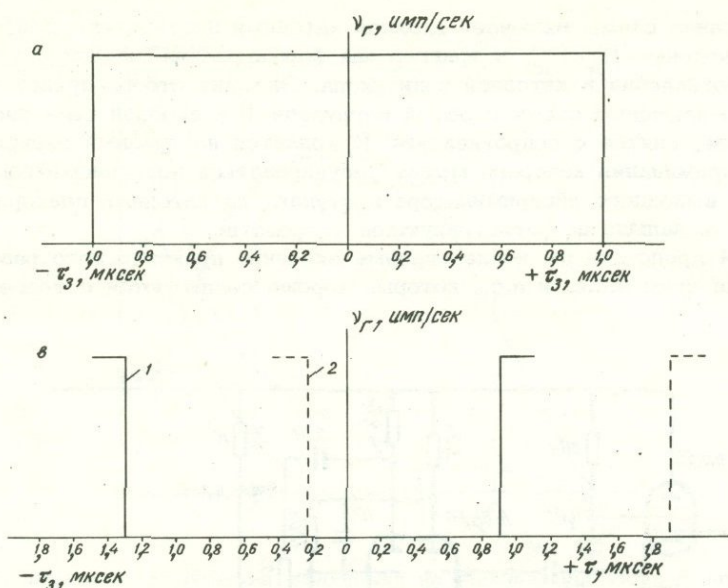


Рис. 4. Изученное практическое разрешающее время схемы

а - схемы совпадений; б - схемы антисовпадений

Рис. 4б. 1 - по входу 1 схемы антисовпадений введена задержка; 2 - задержки нет

ходом таких зависимостей для подобных схем микросекундного диапазона [13].

На вход схемы совпадений (Λ_1 - вход 1 и Λ_2 - вход 2) сигналы поступают с интегральных дискриминаторов АДД-1 нижнего уровня обоих каналов установки. Оба сигнала положительной полярности амплитудой около 15 в и длительностью $\tau_{\text{п}} \sim 1,5$ м/сек. Практическое разрешающее время схемы э.о.с., как показало изучение, определяется в основном длительностью входных сигналов.

На вход 1 схемы а.с. сигнал поступает с выхода э.о.с., а на вход 2 (Λ_3) - с интегрального дискриминатора, ограничивающего верхний уровень исследуемого спектра (дискриминатор верхнего уровня (позиция - 10, рис. 1). Сигнал на входе 1 схемы э.с. должен быть задержан во времени по отношению к сигналу на ее выходе 2 на величину 0,5-1,5 микросекунды [14].

В данном конкретном случае это осуществляется путем введения временной задержки ($\tau_3 \sim 1$ мксек) для сигналов, поступающих одновременно на вход 1 и вход 2 э.о.с.

Таким образом, сигналы на входе 1 и входе 2 схемы а.с. оказываются сдвинутыми на величину введенной задержки. На рис. 4, б приведены значения практического разрешающего времени схемы а.с. с введенной задержкой (1) и без задержки (2) для конкретных входных сигналов.

Общая чувствительность схем э.о.с. и а.с. к положительным сигналам $A=1,5 \pm 0,5$ в, изученные параметры схемы вполне отвечают требованиям к ним в счетных устройствах при измерении радиоуглерода. Длительная проверка работоспособности прибора показала его надежную работу. Питание прибора осуществляется от отдельно выполненного выпрямителя.

При настройке схемы использовались следующие приборы: одноканальный генератор с калиброванным временным сдвигом Г5-28, осциллографы С1-16 и С1-13А, вольтметр ВК-7-9, импульсный милливольтметр В4-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чердынцев В.В., Алексеев В.А., Кинд Н.В. и др. Радиоуглеродные даты лаборатории геологического института АН СССР. - *Геохимия*, 1964, № 4.
2. Луянас В.Ю., Шулия К.К. Измерение естественного радиоуглерода в лаборатории Вильнюса. - *Бюллетень Комиссии по абс. возр. геол. формаций*, выпуск 8, "Наука", 1967.
3. Алексеев В.А., Смирнов И.В. Измерение C^{14} на двухканальном сцинтилляционном счетчике. - В кн.: "Радиоуглерод". Материалы Всес. совещания по проблеме "Вариации содержания радиоуглерода в атмосфере Земли и радиоуглеродное датирование". Вильнюс, 1971.
4. Фирсов Л.В., Панычев В.А., Орлова Л.А. Радиоуглеродные датировки террас верхнего приобья (предалтайская равнина). - *Докл. АН СССР*, 1971, 196, № 1.
5. Семенцов З.А. Стабилизация параметров сцинтилляционной установки для счета естественного радиоуглерода. - *Труды Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод"*. Тбилиси, 1970.
6. Федоров К.В., Шлюков А.И. Одноканальная транзисторная сцинтилляционная установка для измерения малых активностей C^{14} . - *Труды Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод"*. Тбилиси, 1970.
7. Лийва А.А., Пуннинг Я.М., Ильвес Э.О. Реало Э. О методических работах Тартуской радиоуглеродной лаборатории. - В кн.: "Труды Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", Тбилиси, 1970.
8. Бирюлин Ю.Ф., Горшкова И.А., Колесников И.В. Одноканальный сцинтилляционный счетчик для регистрации радиоуглерода. - *Труды Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод"*. Тбилиси, 1970.
9. Лийва А.А., Ильвес Э.О. О работе радиоуглеродной лаборатории Института зоологии и ботаники АН СССР. - В кн.: "Абсолютная геохронология четвертичного периода". Изд-во АН СССР, 1963.
10. Костюкевич В.В., Иванов И.Е. Одноканальный амплитудный анализатор для радиоуглеродной сцинтилляционной установки. - В кн.: "Радиоуглерод". Материалы Всес. совещания по проблеме "Вариации содержания радиоуглерода в атмосфере Земли и радиоуглеродное датирование". Вильнюс, 1971.
11. Цитович А.П. Э.М.Я.Ф. - Т2. Ядерная радиоэлектроника. Издательство "Наука", М., 1967.
12. Бонч-Бруевич А.М. "Радиоэлектроника в экспериментальной физике", Наука, 1966.
13. Куценко А.В. Схемы совпадений в ядерной физике (обзор). Приборы и техника эксперимента № 1, 1960.
14. Горн Л.С., Крашенников И.С., Хазанов Б.И. Электроника в спектрометрии ядерных излучений. Госатомиздат, 1963.

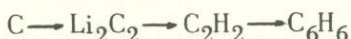
*В. В. Костюкович, Г. П. Дегтярева,
М. Н. Белова, И. Е. Иванов, Н. П. Босиков*

РАДИОУГЛЕРОДНЫЕ ДАТЫ ЛАБОРАТОРИИ ИМСО АН СССР

При организации лаборатории геохимии мерзлой зоны ИМСО АН СССР в 1967 г., по инициативе директора члена-корреспондента АН СССР Мельникова П.И. была образована группа радиоуглеродного датирования, в задачу которой входило изучение сцинтилляционного варианта радиоуглеродного метода определения абсолютного возраста применимо к породам мерзлой зоны. Изучение возраста последних по органическим остаткам в них связано с геологической историей развития мерзлых толщ земной коры.

Описание сложной методики радиоуглеродного датирования и первые полученные результаты представлены нами в работе [1].

В принятом сцинтилляционном варианте радиоуглеродного метода, в качестве носителя естественного радиоуглерода используется бензол, синтезируемый методом тримеризации ацетилена на твердом катализаторе силикагеле, активированном пятиокисью ванадия, по методике, разработанной Х.А. Арслановым и Л.И. Громовой [2]. При датировании нами использовался различный материал, как богатый углеродом: древесина, древесный уголь, так и более бедный — торф. Исходным веществом для синтеза бензола служил уголь, который перерабатывался по схеме:



Исходные органические материалы, поступающие на датирование предварительно очищались механическим путем от посторонних включений (корешки современных растений, лепестки и т.д.), а также обрабатывались щелочью для удаления гумусовых веществ и соляной кислотой для удаления карбонатов.

Синтезированный бензол (C_6H_6) также очищался путем перегонки над металлическим натрием. Чистота и качество полученного растворителя контролируется по измерениям удельного веса, показателю преломления (при $T=20^\circ C$), температуре плавления, а также обязательным измерением сцинтилляционной эффективности до начала измерения и после, в течение всего времени датирования.

Для получения жидкого сцинтиллятора к синтезированному бензолу добавляются сцинтилляционные добавки: РРО-2,5 — дифенилоксазол (4 г/л), РОРОП — дифенилоксазолбензол (0,1 г/л) и метаксилол (30%) [3]. Полученный раствор применяется в качестве сцинтиллятора. Измерения естественного радиоуглерода проводились на одноканальной сцинтилляционной счетной установке. Фактор качества установки ($n_0/\sqrt{n\Phi}$) равняется 48, что соответствует максимальному возрасту при определениях $T_{\max} = 51000$ лет [48, 36]. При датировании каждого исследуемого образца на одноканальной счетной установке проводились измерения трех приготовленных препаратов: фонового, исследуемого и эталонного. Измерения проводились со статистической ошибкой не выше 1%. Результаты измерений считались достоверными, если при двух-трехкратном повторении достигалась воспроизводимость $\pm(1,0-1,5)\sigma$ [4]. При этом общая аппаратурная погрешность за весь цикл измерений не превышала $\pm(1,5-2\%)$. Так как трудно получить такую воспроизводимость результатов, многие измерения, особенно на первых этапах работы, приходилось несколько раз повторять.

Так, для серийного определения возраста образцы ИМСО АН-35 было получено три датировки с интервалом в 10-15 суток: $T_1 = (880 \pm 35)$ лет,

$T_2 = (940 \pm 37)$ лет, $T_3 = (910 \pm 34)$ лет. При датировании образцов, принятых для установления достоверности проводимых определений абсолютного возраста (контрольные датировки), измерения проводились более тщательно.

Для образца ИМ СО АН-27 общая аппаратурная погрешность не превышала $\pm(0,5-1\%)$. Данный образец, представленный в нашу лабораторию на датирование Л.В. Фирсовым и В.А. Панычевым, является материалом (однолетняя культура - пшеница), найденным при археологических раскопках из достаточно надежно датируемых исторических памятников в Крыму.

Полученные радиоуглеродные даты не зависимо друг от друга в нескольких радиоуглеродных лабораториях (СО АН-232 А, $T_1 = 1790 \pm 70$, $A_e = 314$, $T_2 = 1500 \pm 60$, ИМ СО АН-27, $T = 1610 \pm 60$) в сопоставлении с имеющимися историческими данными, позволяют сделать вывод о надежности получаемых результатов датирования.

При проведении контрольных датировок (в данном сообщении число таких датировок составляет 6) проверялась как методика химического выделения естественного радиоуглерода (датирование на основе бензола, синтезированного в других лабораториях), так и надежность, проводимых измерений C^{14} .

Сопоставление данных при проведении контрольных датировок с результатами, полученными в нескольких радиоуглеродных лабораториях, также увеличивает их надежность. При расчете возраста принималось значение периода полураспада C^{14} , $T_{1/2} = 5568 \pm 30$ лет. В качестве эталона использовался бензол, приготовленный из древесины 1886-1890 г. [5], полученной из лаборатории геохронологии ИГ и Г СО АН СССР.

Выбор современной древесины с возрастом (80 ± 4) лет, в качестве "эталона", обусловлен необходимостью избежать влияние эффекта Зюсса.

В данной работе приводятся радиоуглеродные даты 29 образцов, из которых большая часть выполнена для аласных отложений Центральной Якутии.

Атласы, для которых получены эти датировки, расположены в северной части Лено-Амгинского междуречья на нижнеплейстоценовой надпойменной террасе р. Лены и находятся на стадии развития сложного аласа [6].

Аласная котловина Мюрю, вмещающая эти атласы, имеет сложную форму, простирается в северо-западном направлении [7]. Вдоль подножия склонов котловины Мюрю сформировались термотеррасы, ширина которых доходит до 50 м, высота их от современного уровня воды 5-6 м. В некоторых местах эти термотеррасы подмываются водами озера. На одном из таких участков восточной экспедиции наблюдается разрушение берегового обрыва. С различных глубин этого обнажения были отобраны образцы для определения абсолютного возраста по C^{14} (рис. 1). По всему горизонту (0,0-3,5) м имеются включения остатков древесины и частично раковин пресноводных моллюсков. Стволы деревьев расположены горизонтально. По характеру слагающих термотеррасу пород видно, что последние, вероятно, откладывались в субаквальных условиях в результате интенсивного разрушения берегового уступа.

По существующей теории термотеррасы отражают изменения мощности ледового комплекса в пределах одной ступени межаласья [10]. Под ледовым комплексом, при этом подразумевается толща суглинков, пронизанная мощными жилами льда, а также с большим содержанием сергенационного льда (40-80%).

При геохронологических исследованиях необходимо, по-видимому, выделять изучение вопросов формирования термотеррас на различных этапах развития аласного рельефа в сочетании с изучением отложений послеледниковых котловин.

Полученные нами датировки показывают в ряде случаев (ИМ СО АН-35, ИМ СО АН-36, ИМ СО АН-37), последовательное изменение возраста пород по глубине термотеррасы, а также удовлетворительную сопоставимость возраста по всему ее горизонту 100 м (ИМ СО АН-38, ИМ СО АН-39, ИМ СО АН-40). Однако, образцы, отобранные в средней части термотеррасы (40-70 м), на глубине 2-3 м вносят в геохронологический анализ формирования термотеррасы значительную неопределенность, которая может быть обуслов-

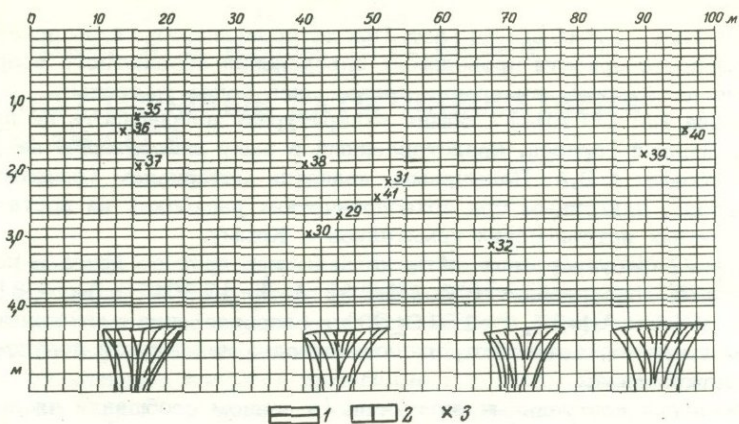


Рис. 1. Разрез уступа термотеррасы аласа Мьюрю

1 - термотерраса; 2 - подстилающие отложения с включениями повторно-жильных льдов; 3 - места отбора образцов и номера приведенных датировок

лена сложным характером формирования аласных отложений, а также возможными методическими отклонениями при определении абсолютного возраста. Для более тщательной проверки результатов датирования предполагается провести дополнительные исследования.

Образец ИМ СО АН-34 ($T = 9305 \pm 300$ лет) отобран со дна сухого аласа (не захоронен) отступившего термокарстового озера и показывает, по-видимому, более позднюю стадию формирования аласного рельефа.

Три датировки (ИМ СО АН-44, ИМ СО АН-45, ИМ СО АН-46) получены для Центральной Якутии в районе р. Татты. Полученные датировки позволили определить время накопления аллювиальных отложений, принятое в инженерно-гидрогеологических изысканиях при строительстве плотины на р. Татте.

Большая ошибка при определении возраста образца ИМ СО АН-46 обусловлена малым количеством исходного материала. Часть датировок выполнена для разных районов Якутии и предназначена для решения частных задач.

Пользуясь случаем, выражаем глубокую признательность сотрудникам лаборатории ИГ и Г СО АН СССР Л.В. Фирсову, В.А. Паньчеву, Л.А. Орловой, которые оказали нам большую помощь при решении методических вопросов и проведении контрольных датировок.

В работе по определению абсолютного возраста принимали участие Г.А. Короткевич, А.П. Ефимов.

СПИСОК РАДИОУГЛЕРОДНЫХ ДАТИРОВОК

ИМ СО АН-11 11350 \pm 1000

Куски дерева, хорошо сохраненные, темно-коричневого цвета. Правый берег р. Сунтар (приток р. Индигирки). Из обнажения высотой 15 м, глубина залегания образца 13,5 м. Образец отобран И.А. Некрасовым (ИМ СО АН СССР), Е.В. Максимовым (ЛГУ) в августе 1968 г.

ИМ СО АН-13 5650 \pm 150

Древесина. Правый берег р. Сунтар (приток р. Индигирки). Из обнажения высотой 15 м. Глубина залегания образца 2,2 м. Образец отобран И.А. Некрасовым (ИМ СО АН СССР), Е.В. Максимовым (ЛГУ), в августе 1968 г.

ИМ СО АН-19 730 \pm 100

Древесина, хорошо сохраненная, темно-коричневого цвета. Центральная Якутия, Мегино-Кангаласский район. Под обрывом, около борта аласа, сухое дно

аласа. Глубина залегания образца 1,5 м. Образец отобран Н.П. Босиковым (ИМ СО АН СССР), в августе 1968 г.

ИМ СО АН-20 230±100

Древесина из жилого дома г. Москвы, построенного около 1900. Образец получен из лаборатории абсолютного возраста ГИН АН СССР (ГИН-57) ($T = 230 \pm 100$) (8). Образец представлен В.А. Панычевым, СО АН-20 (9). Образец применяется при серийных определениях возраста в качестве эталона.

ИМ СО АН-21 940±90

Древесина. Красноярский край р. Енисей. В первой надпойменной террасе р. Иркинева. Образец отобран в 1969 году С.А. Лаухиным (г. Москва). По В.А. Панычеву возраст равен $T = 870 \pm 80$, СО АН-126.

ИМ СО АН-25 80±4

Современная древесина. Образец получен из лаборатории Института леса и древесины г. Красноярска [5], представлен В.А. Панычевым. СО АН-21, применяется при серийных определениях возраста в качестве эталона.

ИМ СО АН-26 23165±600

Сцинтилляционный раствор приготовлен в лаборатории МГУ. МГУ-56, $T = 24600 \pm 600$. Образец представлен А.И. Шлюковым, В.А. Панычевым в апреле 1972 г. СО АН-127, $T = 24000 \pm 500$.

ИМ СО АН-27 1610±70

Пшеница. Крым. Тарханкульский полуостров. Бывшая дер. Торпанчи. Раскопки 1959-61 гг. А.Н. Шеглова. Городище первого-второго века до н.э. Пшеница твердая с примесью риса и ячменя. Находилась в зернохранилище.

ИМ СО АН-32 312±30

Древесина. Центральная Якутия, котловина Мюрю, расположена в северной части Лено-Амгинского междуречья на нижнеплейстоценовой надпойменной террасе р. Лены. Глубина залегания образца 3,0 м. Образцы (ИМ СО АН-29, ИМ СО АН-35) отобраны Н.П. Босиковым (ИМ СО АН СССР) летом 1971 г.

ИМ СО АН-34 9305±300

Древесина. Восточный Таймыр, бассейн р. Захаровой Россохи ($72^{\circ}41'$ с.ш.). Горизонт дров из под торфяника, в районе озера Кокора.

ИМ СО АН-29 17550±200

Древесина, из того же дерева, что и образец ИМ СО АН-32. Глубина 2,75 м.

ИМ СО АН-30 Современный

Древесина сильно разложившаяся, местами обугленная. Из того же разреза, что и образец ИМ СО АН-32. Глубина 2,90 м.

ИМ СО АН-31 935±40

Дерево. Крупный корень из того же разреза, что и образец ИМ СО АН-32. Глубина 2,10 м.

ИМ СО АН-33 2080±350

Дерево. Части ствола и корня частично обуглившиеся. Разрез тот же, что и образец ИМ СО АН-32. Глубина 1,30 м.

ИМ СО АН-35 990±40

Дерево сильно разложившееся. Разрез тот же, что и ИМ СО АН-32. Глубина 1,20 м.

ИМ СО АН-47 3480±80

Сцинтилляционный раствор, приготовлен в лаборатории Института геохимии им. Вернадского (КСМ-67, абсолютный возраст равен 4220 ± 50). Образец представлен В.А. Алексеевым, контрольная датировка.

- ИМ СО АН-42 9480±300
Древесина, хорошо сохранный. Плейстоценовые отложения в бассейне р. Селенных, приток р. Индигирки (68° с.ш.), ручей Бархан. Шахта 221. Обнажение рыхлых отложений. Глубина залегания образца 6,5 м. Образец представлен Е.В. Ловелиусом БИН АН СССР.
- ИМ СО АН-43 5280±140
Древесина, хорошо сохранный. Плейстоценовые отложения, ручей Бархан, шахта 221. Глубина залегания образца 3,9 м. Образец представлен Ловелиусом Е.В. БИН АН СССР.
- ИМ СО АН-36 1480±200
Дерево. Ствол из того же разреза, что и образец ИМ СО АН-32. Глубина 1,30 м. Образцы ИМ СО АН-36, ИМ СО АН-41 представлен Н.П. Босиковым (ИМ СО АН СССР).
- ИМ СО АН-37 2660±140
Древесина, хорошо сохранный, из того же разреза, что и образец ИМ СО АН-32. Глубина 1,90 м.
- ИМ СО АН-38 1685±80
Дерево, полусгнившее, из того же разреза, что и образец ИМ СО АН-32. Глубина 1,90 м.
- ИМ СО АН-39 1945±60
Древесина. Часть ствола, из того же разреза, что и ИМ СО АН-32, глубина на 1,75 м.
- ИМ СО АН-40 1550±60
Древесина. Часть ствола, местами обуглившаяся, из того же разреза, что и ИМ СО АН-32. Глубина 1,60 м.
- ИМ СО АН-41 320±30
Древесина. Остатки корней и часть ствола из того же разреза, что и ИМ СО АН-32. Глубина 2,35 м.
- ИМ СО АН-44 34407±800
Торф. Центральная Якутия, плотина на р. Татте, скважина 2318. (Материалы изыскательных работ Ленгидропроекта). Глубина залегания 16,0-16,4 м. Образцы ИМ СО АН-44 - ИМ СО АН-46 отобраны З.И. Ткаченко, в августе 1971 г.

ИМ СО АН-45 8100±130
Древесина. Центральная Якутия, участок плотины на р. Татте. створ 9, шурф 2321. Глубина залегания образца 1,40 м.

ИМ СО АН-59 Более 45000 лет
Древесный уголь. Центральная Якутия, р. Лунха, левый приток р. Лены, в 115 км от устья. В геоморфологическом отношении [6] представляет собой пятую надпойменную террасу реки Вилюя. Глубина залегания образца 8,30 м. Образец представлен Я.А. Бень (ИМ СО АН СССР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Костюкевич В.В., Белова М.Н., Иванов И.Е. Сцинтилляционный вариант радиоуглеродного метода определения абсолютного возраста. Радиоуглерод - Материалы Всесоюзного совещания по проблеме "Вариации содержания радиоуглерода в атмосфере Земли и радиоуглеродное датирование". Вильнюс, 22-23 ноября 1971 г.
2. Арсланов Х.А., Громова Л.И., Полевая Н.И., Руднев Ю.П. "Геохимия", 2 1968.

3. Лийва А.А. Усовершенствование сцинтилляционного варианта радиоуглеродного метода и его применения для изучения хронологии развития материальной культуры и природы Прибалтики. Автореф. канд. дисс. Таллин, 1967.
4. Завельский Ф.С. Критерий нестабильности измерительного устройства. "Приборы и техника эксперимента", 4, 1968, 69.
5. Стариков Э.В. Радиоуглеродное датирование растительных остатков при изучении истории лесной растительности. - Труды Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод". Тбилиси, 1970.
6. Соловьев П.А. Криолитозона северной части Лено-Амгинского междуречья. Изд-во АН СССР, 1959.
7. Иванов М.С., Потапов А.П. Мерзлотно-гидрогеологические особенности крупных термокарстовых котловин Лено-Амгинского междуречья (на примере котловины Мюрю). - В кн.: "Геокриологические исследования", Якутск, 1971, 116.
8. Чердынцев В.В., Алексеев В.А., Кинд Н.В. и др. Радиоуглеродные даты лаборатории геологического института (ГИН) АН СССР. Сообщение 2. - Геохимия, 1965, № 12.
9. Фирсов Л.В., Панычев В.А., Орлова Л.А. Абсолютная датировка поздне-лейстоценовых террас Верхнего Приобья. - Геология и геофизика, 1971, 8.
10. Соловьев П.А. Аласный рельеф Центральной Якутии и его происхождение. - В сб. "Многолетнемерзлые породы и сопутствующие им явления на территории Якутской АССР. Изд-во АН СССР, 1962.

*Э. Ф. Гринбергс, Х. Я. Кессел, Я. М. К. Пуринг,
Р. М. Ранмя*

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОУГЛЕРОДНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДРЕВНЕБАЛТИЙСКИХ ТРАНСГРЕССИЙ В ЛАТВИИ

В поздние и послеледниковое время измененные районы Северной Прибалтики неоднократно подвергались трансгрессиям древнебалтийских водоемов. Изучение процессов развития древних водоемов, прибрежных форм рельефа и отложений, а также их возраста, имеет большое теоретическое и прикладное значение. За последние годы, наряду с геоморфологическими, литологическими и биостратиграфическими методами успешно используется также радиоуглеродный метод определения абсолютного возраста [234]. По сравнению с другими методами летоисчисления, он дает более точные и объективные результаты.

При использовании только биостратиграфических данных возможны ошибки в установлении возраста погребенных органогенных толщ из-за переноса пылицы и спор воздушными и водными течениями, дифференциации их в осадках и т.д.

Целесообразно было создать радиоуглеродную лабораторию при Институте геологии АН ЭССР. Для извлечения посторонних примесей из датируемого материала нами была применена кислотно-щелочно-пирофосфатно-кислотная обработка. После обугливания из образца через карбид лития синтезировался бензол.

Регистрация активности природного радиоуглерода (C^{14}) осуществляется на одноканальной сцинтилляционной установке, собранной из стандартных блоков отечественного производства. Фотоэлектронные умножители питаются стабилизированным выпрямителем высокого напряжения ВС-22. Сигнал, снимаемый с последнего диода, поступает на катодный повторитель типа Уайта, выполненный на лампе 6Н24П, и усиливается спектрометрическим усилителем УИС-2М. Амплитудная селекция импульсов, поступающих из усилителя, производится двумя дифференциальными дискриминаторами БД-2, работающими в интегральном режиме. Регистрация импульсов осуществляется пересчетным прибором ПП-16. Для контроля счета параллельно через схему управления включен самописец ЭПП-09МЗ. Ежедневно производится контроль стабильности коэффициента усиления усилителя, порогов дискриминаторов и сцинтилляционной эффективности. Состав сцинтиллятора следующий: 90% бензола синтезированного из образца, 10% метаксилола, 4 г/л РРО и 0,1 г/л РОРОР.

Ф.Э.У. были выбраны из серии отобранных на заводе экземпляров ФЭУ-93 и ФЭУ-97. Критериями отбора служили коэффициент умножения по паспортным данным, экспериментально измеренный энергетический эквивалент собственных шумов и стабильность работы при долговременной эксплуатации. Ниже приведены данные определения величины энергетического эквивалента собственных шумов некоторых типов и экземпляров Ф.Э.У. при скорости счета 10 им/мин в шкале NaJ/Tl (табл. 1).

Хотя энергетический эквивалент собственных шумов отдельных экземпляров ФЭУ имеет относительно невысокое значение при скорости счета 10 имп/мин, кривые интегральных спектров имеют пологий ход и собственные шумы дают существенный вклад в общий фон при рабочем режиме (40-110 кэВ). Положительным является значительная зависимость собственных шумов от приложенного высокого напряжения. Нужно отметить, что все опробованные экземпляры ФЭУ-97 нестабильны при долговременной эксплуатации. Поэтому в настоящее время нами используется ФЭУ типа ЕМ1 9536.

Собрана новая сцинтилляционная установка из блоков, выпускаемых в ГДР. Комплект, в который входит линейный усилитель-анализатор УА-У-100, сое-

Таблица 1

Данные определения величин энергетического эквивалента шумов ФЭУ

Тип ФЭУ	Номер прибора	Число диодов	Напряжение питания, в	Энергетический эквивалент шумов, кэВ
ФЭУ	350	14	1360	4,3
ФЭУ-97	223	14	1300	4,9
	176	14	1000	6,3
	-	-	1080	4,8
	-	-	1160	4,4
	-	-	1260	4,5
	-	-	1360	4,4
	-	-	1460	4,3
ФЭУ-93	131	12	1500	4,3
	131	12	1600	5,2
S ₁₂ FS50	21231	12	1100	5,6

диненный со счетчиком 10 МГц-А-Г=120, и устройство для печатания результатов VA-G-24A, компактен, удобен для использования и позволяет полностью автоматизировать процесс счета.

После датирования контрольных образцов, возраста которых хорошо совпадали с данными других лабораторий, описанная выше методика анализа была использована для серийных определений.

Из многочисленных разрезов, позволяющих следить за историей голоценового развития Балтийского моря на территории Латвийской ССР, нами изучались разрезы Вентспилс, Гипка и Светупе (рис. 1).

Разрез Вентспилс находится на левом берегу р. Вента напротив устья р. Пацкуле. Этот разрез хорошо изучен Эд. Гринбергсом (1957), по мнению которого анциловые отложения здесь накапливались во время бореального климатического периода. При дополнительном исследовании нами была найдена в базальной части разреза, на глубине 4 м еще одна прослойка древнего торфа с кусками древесины. Абсолютный возраст древесины из этой прослойки 9025 ± 75 лет. По данным пыльцевого анализа эти отложения накопились в конце пребореала, в самом начале трансгрессии Анцилового озера.

Нами были детально изучены прибрежные отложения в разрезе Гипка, находящегося севернее с. Гипка на западном побережье Рижского залива (рис. 1, 2). В нижней части разреза (рис. 2) на мелкозернистых песках залегают алевроиты с небольшим содержанием органического вещества (1-2), а над ними древесный торф, содержащий по пыльцевой диаграмме до 58% пыльцы березы (3). Возраст этих отложений, вероятно, пребореал. Возникновение дре-

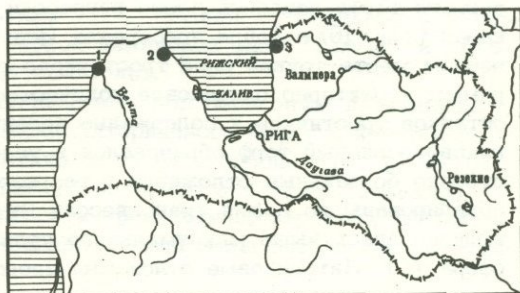


Рис. 1. Изученные местонахождения погребенных органогенных отложений

- 1 - Вентспилс; 2 - Гипка;
3 - Светупе

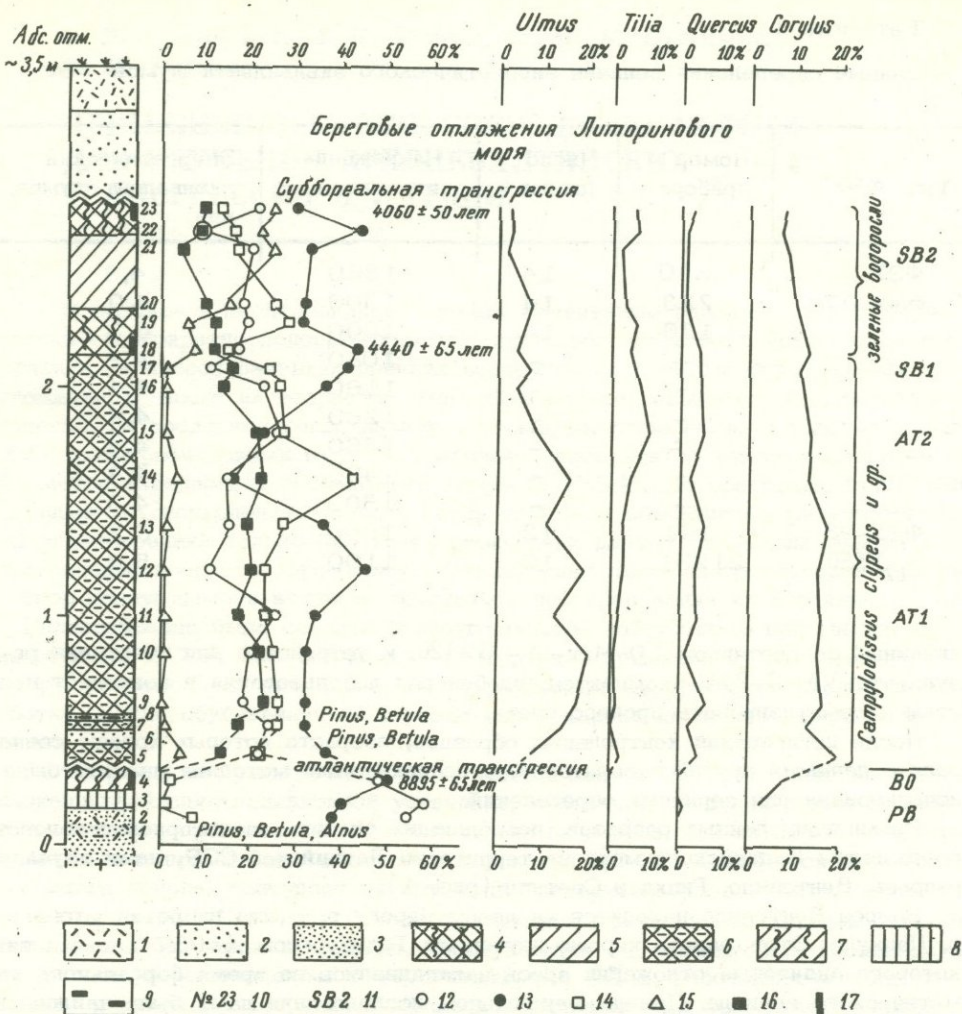


Рис. 2. Пыльцевая диаграмма Гипка

1 - гумус; 2 - песок; 3 - алеврит; 4 - сапропель с остатками тростника; 5 - осоковый торф; 6 - глинистый сапропель; 7 - тростниково-осоковый торф; 8 - древесный торф; 9 - остатки древесины; 10 - номер образца; 11 - фазы развития лесов; 12 - пыльца березы; 13 - пыльца сосны; 14 - пыльца ольхи; 15 - пыльца ели; 16 - сумма пыльцы широколиственных пород; 17 - уровни, где взяты образцы для C¹⁴

весного торфа началось после регрессии Иольдиевого моря. Около 9000 лет назад (Thn-10) в конце пребореала (или в начале бореала) накопился на изученном месте тонкий слой тростниково-осокового торфа (4). Этой части диаграммы характерно одинаковое количество пыльцы березы и сосны. Присутствие остатков тростников и содержание зеленых водорослей показывает, что тростниково-осоковый торф образовался в условиях заболачивания побережья. Собственно бореальные отложения в разрезе отсутствуют. По-видимому, они были абрадированы во время трансгрессии Литоринового моря, уровень которого находился здесь выше максимального уровня (или на одном уровне) Анцилового озера [1]. Литориновые отложения представлены в разрезе лагунным сапропе-

литом мощностью 1,70 м. Нижняя часть этого глинистого сапропеля принадлежит по палинологическим данным к раннеатлантическому времени, так как в пыльцевой диаграмме присутствует в большом количестве пыльца ольхи (26%), орешника (20%) и вяза (20%) (5-12). Начало накопления лагунных отложений можно датировать AT 1¹ зоной.

Пыльцевой диаграмме этой зоны характерно содержание пыльцы ольхи 21% и пыльцы широколиственных пород 14%. Присутствующие в более нижней части сапропеля прослойки мелкозернистого песка доказывают образование рассматриваемых отложений в трансгрессивных условиях моря (5-8). К сожалению, содержание кусков древесины в этих слоях оказалось для анализа C¹⁴ недостаточным (8).

Весь аналитический разрез содержит обильно солоновато-водные формы диатомовых, как *Campylodiscus clupeus*, *Nitzschia scalaris*, *Cocconeis placentula* и *Melosira sulcata f. radiata*, характерные для литориновых лагунных отложений (5-17). Судя по характеру заключенной в них пыльцы теплолюбивого состава и солоноватоводной флоры диатомовых, нижняя часть глинистого сапропеля накопилась во время первой трансгрессии Литоринового моря. Как известно, эта трансгрессия произошла около 7000 лет назад. Накопление лагунных отложений происходило без существенных перерывов.

Лагунные глинистые сапропели накопились без значительных перерывов в течение длительного периода. Максимум широколиственных пород (до 22%) находится на диаграмме верхней части этого сапропеля (15). На основании литологического характера отложений и палинологических данных существовала сравнительно обширная и глубокая лагуна до суббореала.

Над глинистым сапропелем залегает слой грубодетритового сапропеля с остатками тростников мощностью 25 см, содержащий значительное количество зеленых водорослей (18). Накопление этого сапропеля датируется первой половиной суббореала. В соответствующей части диаграммы возрастает роль пыльцы ели, а количество пыльцы широколиственных пород остается в пределах 12%. Возраст нижней части сапропеля по C¹⁴ 4440±65 лет (Tln - 13). В это время здесь существовало прибрежное озеро, заболачивание которого происходило относительно быстро. Над сапропелем залегает осоковый торф мощностью 30 см. На спорово-пыльцевой диаграмме данный уровень характеризуется уменьшением пыльцы широколиственных пород и повышением содержания пыльцы ели до 15%.

Осоковый торф покрыт грубодетритовым сапропелем мощностью 15 см, содержащий зеленые водоросли, характерные для прибрежного озера. Как видно из спорово-пыльцевой диаграммы, продолжается увеличение пыльцы ели (до 25%), содержание пыльцы широколиственных пород составляет 5-10%. Возраст верхней части сапропеля 4060±50 лет. (Tln - 22). Это повторное накопление озерного сапропеля в разрезе Гилка несомненно вызвано морской трансгрессией, хотя пока остается неясным, затоплялось побережье водами моря или повышался из-за трансгрессии уровень грунтовых вод. Как известно, лежащие выше береговые пески находились в связи со суббореальной трансгрессией Литоринового моря [1].

По нашему мнению, суббореальная трансгрессия (Lit в по Гринбергу) в Латвии соответствует, на основании данных C¹⁴, средней суббореальной трансгрессии (L_{VI}) в Южной Швеции [5] и первой лимниевой фазе (Lim I) в Эстонии. Возраст данной трансгрессии около 4000 лет.

Органогенные отложения Светупе, погребенные под береговым галечником и эоловыми песками во время трансгрессии Литоринового моря, находятся на восточном берегу Рижского залива недалеко от г. Салацгрива (рис. 1, 2). В нижней части изученного разреза залегают алевроиты с богатой примесью органического вещества. Накопление алевроита происходило, вероятно, во время бореального климатического периода. Над алевроитами залегают древесный торф

1 Индексы даны по Нильссону [6].

и грубодетритовый сапропель мощностью 32 см. Абсолютный возраст верхней части сапропеля 4470 ± 80 лет ($T_{1n} - 26$). Состав пыльцы данного уровня (широколиственных пород до 10% и ели до 15%) свидетельствует о том, что эти отложения накопились после климатического оптимума. В нижележащих отложениях климатического оптимума пыльцы ели меньше и широколиственных пород — 20%.

На основании абсолютного возраста и палинологического характера погребенных органогенных отложений Светупе можно судить, что накопление выше лежащего галечника происходило в связи с одной суббореальной трансгрессией. Исследованиями в Южной Швеции установлена ранняя суббореальная трансгрессия (L_V) в 4700 лет назад [5].

Приводимые нами данные представляют первую попытку установить абсолютный возраст древнебалтийских водоемов голоценовых трансгрессий на изобазях, ниже чем в Эстонии. Эти данные, несомненно, требуют дальнейшего контроля и дополнительных биостратиграфических, геоморфологических и радиометрических исследований. Более точный ответ на вопрос о корреляции разновозрастных трансгрессий между отдельными районами Прибалтики может дать изучение органогенных отложений древних лагун и прибрежных озер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринбергс Э.Ф. Позднеледниковая и послеледниковая история побережья Латвийской ССР. Рига, 1957.
2. Кессел Х.Я., Пуннинг Я. М.К. О распространении и стратиграфии отложений Иольдиевого моря в Эстонии. — Изв. АН ЭССР, 1969, 17, серия химия-геология, № 2.
3. Кессел Х.Я., Пуннинг Я. М.К. Об абсолютном возрасте голоценовых трансгрессий Балтики на территории Эстонии. — Изв. АН ЭССР, 1969, 17, серия химия-геология, № 2.
4. Пуннинг М.К., 1969. Применение радиоуглеродного метода для изучения истории покровного оледенения в верхнем плейстоцене и эволюция древнебалтийских водоемов в раннем и среднем голоцене на территории Прибалтики. Автор. дисс.
5. Berglund B.E. Littorina transgression in Blekinge, South Sweden. — Prelim. Surv. Geol. Fören. Stockholm Förhandl, Stockholm, 1971, 93.
6. Nilsson T. Ein neues Standardpollendiagramm aus Bjärsjöholmssjön in Schonen. — Univ. Arsskr. N.F., 1961, 2, 56, Lund.

АБСОЛЮТНЫЙ ВОЗРАСТ ХРОНОСТРАТИГРАФИЧЕСКИХ ЭТАПОВ И РУБЕЖЕЙ ПОЗДНЕ- И ПОСЛЕЛЕДНИКОВОГО ВРЕМЕНИ НА ТЕРРИТОРИИ СРЕДНЕЙ ПРИБАЛТИКИ

Стратиграфическое расчленение и сопоставление поздне- и послеледниковых отложений Средней Прибалтики основывается на данных спорово-пыльцевого анализа. Увязанные с климатическими периодами Блитта-Сернандера и стадиями развития Балтики, выделенные спорово-пыльцевые зоны представляют собой хроностратиграфический эталон для детального подразделения поздне- и послеледниковья [1, 6, 7, 8, 17, 18, 19].

Анализ радиоуглеродных и палинологических данных показывает, что климатические изменения в поздне- и послеледниковое время происходили в пределах рассматриваемой территории одновременно. Смена растительности, в виду особенностей экологических условий и динамики перемещения отдельных компонентов, протекала в различных районах неравномерно. Поэтому выделяемые по данным спорово-пыльцевого состава зоны не всегда являются синхронными по абсолютному времени.

Всего для Средней Прибалтики, включающей территорию Латвии и южную часть Эстонии, в настоящее время имеется более 80 датировок. Серийно датированы опорные разрезы Куйксилла, Реммески, Саласпилс, Сарнате и ряд разрезов Лубанской равнины [4, 3, 13].

Накопленный материал по датированию позволяет по возможности оценить возраст отдельных хроностратиграфических палинологически обоснованных этапов и рубежей поздне- и послеледникового времени на территории Средней Прибалтики. Схема их возраста представлена в сводном виде в табл. 1. Ниже коротко излагается обоснование возраста основных ее этапов и границ.

Раунисский этап определен тремя датировками, относящимися к погребенным растительным остаткам из разреза по р. Раунис, — 13300 ± 500 (Mo-296), 13250 ± 160 (TA-177) и 13320 ± 250 (Ri-39) лет. М. Вигдорчик, В. Ауслендер, О. Знаменская и П. Долуханов (1970) считают, что начало данного этапа характеризует датировка растительных остатков из разреза Пучка II на западном борту Кубенской озерной котловины — 14300 ± 200 лет (ЛУ-45B). Принимая это во внимание, продолжительность раунисского потепления может быть определена примерно в тысячу лет. Датировки по разрезу Раунис отражают, по-видимому, конец данного этапа. В таком случае граница между раунисским и древнедriasовым этапами находится приблизительно в пределах от 13100 до 13200 лет.

Беллингский этап IIIe. Отложения беллингского этапа в пределах территории Средней Прибалтики датированы в юго-восточной Эстонии в разрезе Куренурме — 12650 ± 500 лет (TA-57). Кроме того, возраст их определен в южной Литве в разрезах: с. Зярвинос — 12650 ± 130 (TA-191), с. Рудня — 12710 ± 315 (Mo-339) и с. Памяркис — 12260 ± 160 (Mo-340) лет. По всем этим данным с учетом палинологических показателей возраст беллингского этапа на территории Средней Прибалтики может быть оценен в пределах от 12600-12750 до 12250-12350 лет.

Аллередский этап. Началу аллередского этапа, по-видимому, соответствует датировка растительных остатков из карьера кирпичного завода "Прогресс" вблизи г. Елгава в средней части Латвии — 11950 ± 110 (TA-129) и (11875 ± 110) (TA-129A) лет. Конец аллереда и начало позднего (верхнего)

Таблица 1

Схема абсолютной хронологии поздне- и послеледникового времени Средней Прибалтики

Этап	Пыльцевая зона		Возраст границы, лет назад
	по Л. Посту	по Т. Нильссону	
Послеледниковье			
Субатлантический	I	SA2	1400-1700
	II	SA1	2600-2800
Суббореальный	III	SB2	3400-3600
	IV	SB1	5200-5300
Атлантический	V	AT2	6100-6400
	VI	AT1	7300-7450
Бореальный	VII	BO2	7850-7900
	VIII	BO1	8900-9100
Пребореальный	IX	PB	10150-10300
Позднеледниковье			
Позднеледниковый	X	DR3	10800-10900
Аллередский	XI	AL	12000
Раннеледниковый	XIIa	DR2	12250-12350
Беллингский	XIIб	BE	12600-12750
Древнеледниковый	XIIв	DR1	13100-13200
Раунисский			14300 ?

дриаса отражено в датировках: погребенного торфа в долине р. Сесе на правом берегу р. Даугава - 10950 ± 250 (RI-36), погребенных старичных отложений в долине р. Вартая в Юго-Западной Латвии - 10840 ± 130 (RI-7A), растительных остатков в озерно-ледниковых отложениях карьера кирпичного завода "Сарканайс малс" вблизи г. Елгава - 10800 ± 280 (RI-4) лет [10, 14].

Таким образом, возраст границы между ранним (средним) дриасом и аллередом приблизительно устанавливается 12000 лет, а граница между аллередом и поздним (верхним) дриасом - в пределах от 10800 до 10900 лет. Граница позднего дриаса и пребореала X/IX. Эта граница является важным хроностратиграфическим рубежом между позднеледниковым и послеледниковым временем. Необходимо отметить, что радиоуглеродные датировки, позволяющие точно определить абсолютный его возраст на территории Средней Прибалтики, еще немногочисленны. Путем интерполяции двух датировок из отложений позднего дриаса и пребореала в разрезе Абава - Румба правого берега р. Абава - 10410 ± 90 (TA-163) и 9870 ± 200 (TA-162) получен возраст границы - 10170 лет. Следует подчеркнуть, что аналогичное значение этого возраста получено также при интерполяции двух датировок - 10740 ± 130 (TA-215) и 9616 ± 190 (TA-214) в разрезе Реммески - 10170 лет. Для разреза Вахару в северо-западной части Эстонии. Эта граница датирована в 10290 ± 130 лет (TA-174). Возраст древесных остатков, соответствующих, по-видимому, интервалу, близкому к границе позднего дриаса и пребореала из разреза Каулэзерс на правом берегу р. Даугавы вблизи Кегумского водохранилища, определен в 10317 ± 230 (RI-37) лет [15, 20].

Возраст рубежа, таким образом, между позднеледниковым и пребореальными этапами находится в пределах от 10150 до 10300 лет.

Граница между пребореальным и бореальным этапами (IX/VIII). Возраст рассматриваемой границы может быть определен по ряду датировок из разрезов Саласпилс, Реммески и Куйксилла. Образец торфа в разрезе Саласпилс, взятый в интервале близком к концу пребореала, датирован в 8890 ± 140 (RI-19) лет. В разрезе болота Сарнате на побережье Балтийского моря между г. Лиепая и пос. Павилоста возраст образца торфа непосредственно над пребореальнобореальным контактом зафиксирован в 8954 ± 200 (RI-25) лет. Для разреза Реммески, как отмечают А. Сарв и Э. Ильвес (1971), путем интерполяции получена оценка возраста этой границы примерно 8700 лет, а для разреза Куйксилла - 9080 ± 100 (TA-70) лет. Следует полагать, что датировка в разрезе Реммески занижена, так как по большинству из имеющихся данных на территории Эстонии возраст границы между пребореалом и бореалом оценивается около 9100 лет.

Приведенные данные показывают, что возраст границы между пребореальным и бореальным этапами Средней Прибалтики находится в пределах от 8900 до 9100 лет.

Граница между VIII и VII зонами бореального этапа. Исходными датировками для определения возраста этой границы на территории Латвии служат датировки образцов из отложений соответствующих бореальному максимуму сосны в разрезе Саласпилс - 7893 ± 130 (RI-10) и в разрезе Сарнате - 7824 ± 160 (RI-49) лет. На территории Эстонии возраст границы в разрезе Куйксилла составляет 7785 ± 70 (TA-68) лет [3], в разрезах Теосаре - 7865 ± 75 (TA-96) и Калина - 8040 ± 75 (7A-75) лет [15].

В свете этих данных граница между зонами бореального этапа имеет возраст 7850-7900 лет.

Граница между бореальными и атлантическим этапами (VII/VI). Радиоуглеродных датировок по обоснованию границы между бореальным и атлантическим этапами по территории Средней Прибалтики сравнительно мало. По данным разреза Саласпилс возраст ее составляет 7393 ± 180 (RI-20) лет. В целом на территории Прибалтики возраст этой границы оценивается неравнозначно. По мнению А. Сарв и Э. Ильвес бореально-атлантический контакт для территории Эстонии имеет возраст от 7800 до 8000 лет, а по данным У. Валк - 6500 лет. К. Шулия, В. Луянас, З. Кибилда, Ю. Банис и К. Генутене для территории Литвы, руководствуясь данными по разрезу Бебрукас, приводят возраст его 7900 ± 200 лет. М. Кабайлене по данным того же разреза считает возраст бореально-атлантической границы 7750 ± 260 лет (Vs-17).

Изложенное показывает, что оценка возраста бореально-атлантической границы требует дополнительных уточнений. Имеющиеся различия в ее оценке объясняются: во-первых, разным подходом к интерпретации результатов спорово-пыльцевого состава, во-вторых постепенным перемещением ареалов древесных пород, в-третьих, крайне замедленным осадконакоплением торфа во второй половине бореала [2].

Учитывая значение датировки из опорного разреза Саласпилс, возраст границы в Средней Прибалтике между бореальными и атлантическим этапами может быть определен в пределах от 7300 до 7450 лет.

Граница между VI и V зонами атлантического этапа. Возраст рассматриваемой границы по данным датировок из разрезов Реммески и Куйксилла определяется соответственно в 6760 ± 70 (TA-210) и 6645 ± 70 (TA-67) лет [15]. Интерполируя значения соседних датировок - 6900 ± 190 (Vs-16) и 6600 ± 170 (Vs-15) из разреза Бебрукас, возраст ее оценивается в 6750 лет [16]. На территории Латвии, исходя из смежных дат в разрезе Саласпилс 6426 ± 135 (RI-14) и 5840 ± 140 (RI-13), возраст границы между VI и V зонами определяется приблизительно в 6137 лет, а в сводном разрезе Лубанской котловины по датировкам - 6580 ± 70 (LE-810) и 6380 ± 120 (LE-838) - в 6480 лет [9].

Таким образом, возраст границы между VI и V зонами атлантического этапа на территории Средней Прибалтики представляется возможным в пределах от 6100 до 6400 лет.

Граница между атлантическим и суббореальным этапами (V/IV). Вычисленный возраст границы в разрезе Саласпилс - 5323 лет (по датировкам RI-17, 5289 ± 50 и RI-17A, 5357 ± 50). Полученное значение находится в пределах датировок, имеющих по разрезам Куйксилла-4800, Ремески-5420 \pm 70 (TA-208) и Бебрукас - 5350 ± 140 (Vs-13) [15, 16] Шулия и др., 1967.

По совокупности всех этих данных возраст границы между атлантическим и суббореальным этапами в пределах 5200-5300 лет.

Граница между IV и III зонами суббореального этапа. В разрезе Саласпилс для образцов, взятых ниже и выше контакта между обеими суббореальными зонами, получены датировки - 3875 ± 145 (RI-12) и 3200 ± 140 (RI-44). Возраст границы между зонами определен в 3537 лет. А. Сарв, Э. Ильвес (1971) усредненное значение возраста границы суббореальных зон оценивают в 3400-3600 лет, что близко к данным, полученным по разрезу Саласпилс.

Граница между суббореальным и субатлантическим этапами (III/II). Возраст границы представлен средним значением датировок из разреза Саласпилс 2429 ± 130 (RI-18) и 2832 ± 130 (RI-43) - 2630 лет. Для территории Эстонии эта граница лежит в пределах от 2600 до 2900 лет. В виду этого возраст границы между суббореальным и субатлантическим этапами в Средней Прибалтике относится к интервалу времени от 2600 до 2800 лет.

Граница между II и I зонами субатлантического этапа. Радиоуглеродные датировки по территории Эстонии позволили А. Сарв и Э. Ильвес оценить среднее значение возраста этой границы примерно в 1400 лет. На территории Латвии в разрезе Саласпилс для интервала расположенного несколько ниже контакта субатлантических зон получена датировка 2114 ± 75 (RI-21) лет. Поэтому допускаемый возраст границы между I и II зонами субатлантического этапа Средней Прибалтики составляет примерно от 1400 до 1700 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартош Т.Д. Спорово-пыльцевые спектры голоцена Латвии и их стратиграфическое значение. - Труды ин-та геол. и полез. ископ. АН Латв.ССР, вып. 17, Рига, 1968.
2. Валк У.А. Об изменениях климата Эстонии в голоцене (по материалам изучения торфяных болот). - В кн.: Палинология голоцена, М., 1971.
3. Валк У.А., Ильвес Э.О., Мянниль Р.П. Датирование фаз развития лесов по материалам болота Куйксилла Южной Эстонии. - В кн.: Палинология в геологических исследованиях Прибалтики. Рига, 1966.
4. Векслер В.С., Стелле В.Я. Радиоуглеродные датировки лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института морской геологии и геофизики (г. Рига). - Бюлл. Комисс. по изучению четверт. периода, М., 1973, № 40.
5. Вигдорчик М.Е., Ауслендер В.Г., Знаменская О.М., Долуханова П.М. Новые радиоуглеродные датировки озерных осадков на Северо-Западе РСФСР и геохронологическая шкала последнего оледенения. - В кн.: История озер. Труды Всес. симпозиума, вып. 2. Вильнюс, 1970.
6. Гринбергс Э.Ф. Позднеледниковая и послеледниковая история побережья Латвийской ССР. Рига, 1967.
7. Гринбергс Э.Ф., Ульст В.Р. Четвертичная система. Геология СССР, т. 38, М., 1960.
8. Даниланс И.Я., Стелле В.Я., О пылевых зонах голоцена и некоторых их особенностях на территории Латвии. - В кн.: Палинологические исследования в Прибалтике. Рига, 1971.

9. Долуханов П.М., Левковская Г.М. История развития природной среды и первобытных культур на востоке Латвии и в голоцене. – В кн.: Палинология голоцена. М., 1971.
10. Зобенс В.Я., Путанс Б.Д., Стелле В.Я. Первые определения абсолютного возраста образцов, проведенные в Рижской радиоуглеродной лаборатории. – В кн.: Вопросы четвертичной геологии, вып. 4. Рига, 1969.
11. Кабайлене М.В. Некоторые вопросы интерпретации голоценовых пыльцевых диаграмм Литвы. – В кн.: Палинология голоцена. М., 1971.
12. Лийва А., Илвес Э.А., Пуннинг Я.М. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники АН Эстон.ССР. – Изв. АН ЭССР, серия биол., 15, 1966, № 1.
13. Пуннинг Я.М., Илвес Э.О., Лийва А., Ринне Т. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники АН Эстонской ССР, серия биол., 20, 1971, № 2.
14. Пуннинг Я.М., Раукас А.В., Серебряный Л.Р. Геохронология последнего оледенения Русской равнины в свете новых радиоуглеродных датировок ископаемых озерно-болотных отложений Прибалтики. – Материалы II симпозиума по истории озер Северо-Запада СССР. Минск, 1967.
15. Сарв А.А., Илвес Э.О. Геохронология и стратиграфия голоценовых озерно-болотных отложений Эстонии (по данным радиоуглеродного метода). – В кн.: Палинология голоцена. М., 1971.
16. Шулия К.С., Луянас В.Ю., Кибилда З.А., Банис Ю.Ю., Генутене И.К. Стратиграфия и хронология озерно-болотных отложений котловины оз. Бебрукас. – В кн.: Вопросы геологии и палеогеографии четвертичного периода Литвы. Вильнюс, 1967.
17. Danilans I. Kvartara periods un ta nogulumi Latvija. Riga, 1961.
18. Dreimanis A. A Draft of Pleistocene stratigraphy in Latvia and S-Estonia. – Geol. Fören. Förhandl. 1947, Bd. 69, H. 4.
19. Caleniekš M. Latvijas purvu un mežu attistība pēcdeduslaikmeta. – Acta Universitatis Latviensis. Riga, 1935.
20. Punning J.M., Liiva A., Ilves E. Tartu radiocarbon dates III, Radiocarbon., 1968, vol. 10, No 2.

ДИНАМИКА РАССЕЛЕНИЯ ЕЛИ В ЭСТОНИИ В ПОСЛЕЛЕДНИКОВОЕ ВРЕМЯ

Первые палинологические исследования в Эстонии с целью стратиграфического расчленения голоценовых отложений и выявления закономерностей распространения лесообразующих пород, в том числе и ели, были выполнены П.В. Томсоном во второй половине 20-х годов. После значительного перерыва эти исследования были возобновлены и продолжены Л.Ф. Орвику [11]. В результате проведенных работ составлены усредненные спорово-пыльцевые диаграммы и установлены определенные закономерности появления и расселения древесных пород на территории Эстонии. Было выявлено, что иммиграция ели проходила с юго-востока Эстонии и началась с среднего голоцена. Была указана также характерная особенность пыльцы ели, а именно, наличие двух кульминационных точек в спектрах пыльцы ели, из которых нижняя сопоставлялась с суббореальным, а верхняя — с субатлантическим временем [10, 11]. Еще П.В. Томсоном было отмечено, что на диаграммах юго-восточной Эстонии двойной максимум ели наблюдается не всегда четко. Для исчисления времени при этом использовались данные относительной хронологии. С применением радиоуглеродного метода определения возраста появилась возможность более точного фиксирования важнейших вех в истории растительности. Так, например, Р.Аарио [19] сопряжением спорово-пыльцевого и радиоуглеродного методов доказал, что расселение ели в Финляндии (судя по рациональной границе пыльцы ели) проходило с востока на запад со скоростью 100 км за 300-400 лет, и составил карту, отражающую последовательность распространения ели. Аналогичные результаты, свидетельствующие об асинхронности распространения ели, были получены для северной [32] и южной Финляндии [22].

Кроме исследований, имеющих региональный характер, известны также работы, в которых вопросы, связанные с распространением ели, рассматриваются на более обширной территории. Отметим, в первую очередь, работу Н.Я. и С.В. Карев [9], в которой методом анализа взаимоотношений между растением и средой во времени и в пространстве путем географических сопоставлений и с учетом современной экологии вида приводится хронология расселения ели в Европе. При этом использовались пыльцевые диаграммы, датированные по данным геохронологии, истории Балтики и пресных озер, археологии, а также по возрасту прослоек в торфяниках.

В обстоятельной статье Л.Р. Серебряного [17], на основании данных спорово-пыльцевого и радиоуглеродного методов, приводится ход расселения ели и некоторых широколиственных пород — липы, дуба и вяза в послеледниковое время для северо-западных районов СССР. В указанной работе, аналогично финским исследователям [19, 22] последовательность распространения ели (широколиственных пород) наглядно изображается в виде изохрон на соответствующих картах.

Совсем недавно опубликована работа в которой, основываясь на 34 датировках по C^{14} , освещается ход расселения ели обыкновенной в Фенноскандии [33].

В настоящей статье предпринята попытка осветить ход расселения ели в послеледниковое время в Эстонии по данным девяти разрезов (рис. 1), изученных нами спорово-пыльцевым и радиоуглеродным методами [1, 6, 5, 3, 4, 14, 15]. Для возрастной фиксации характерных рубежей — эмпирической и рациональной границ, а также кульминационных точек на спектрах пыльцы ели были использованы более 50 датировок по C^{14} . В отдельных случаях приходилось проводить интерполяцию или экстраполяцию возрастных данных с учетом стратиграфических и палинологических материалов.

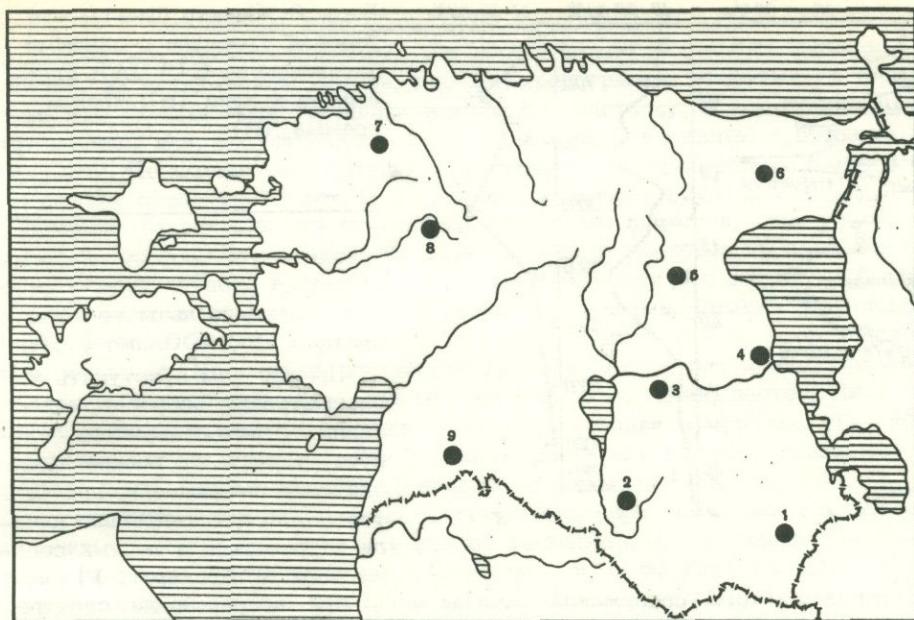


Рис. 1. Расположение изученных разрезов

1 - Реммески; 2 - Куйксилла; 3 - Улила; 4 - Савику; 5 - Тэосааре;
6 - Калина; 7 - Вахару; 8 - Велизе; 9 - Мыкси

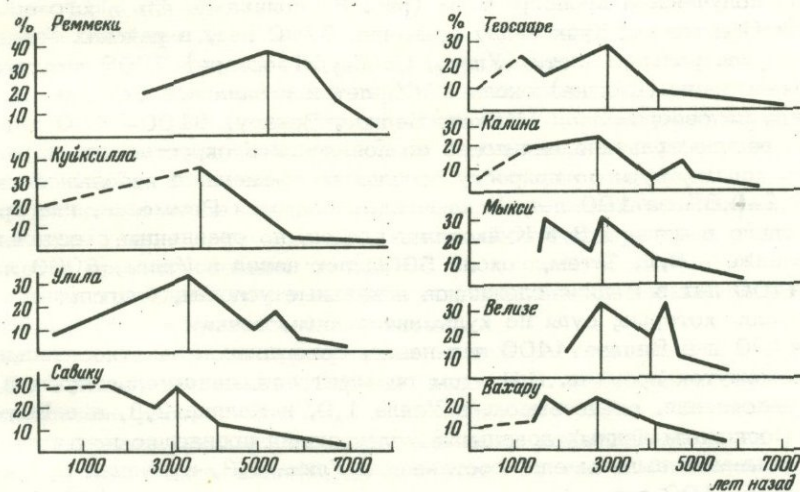


Рис. 2. Хронограммы пыльцы ели изученных разрезов

С целью более четкого выявления отмеченных выше характерных рубежей была предпринята математическая обработка спектров пыльцы ели путем их сглаживания по пяти точками [13], что позволило учесть вес соседних точек по отношению к определяемой. Полученные таким способом спектры пыльцы ели и возрастные данные послужили основанием при построении хронограмм. Ход построения хронограмм изображен на рис. 2.

Для оценки интенсивности распространения ели на отдельных этапах нами используется градиент, который показывает на сколько процентов изменяется

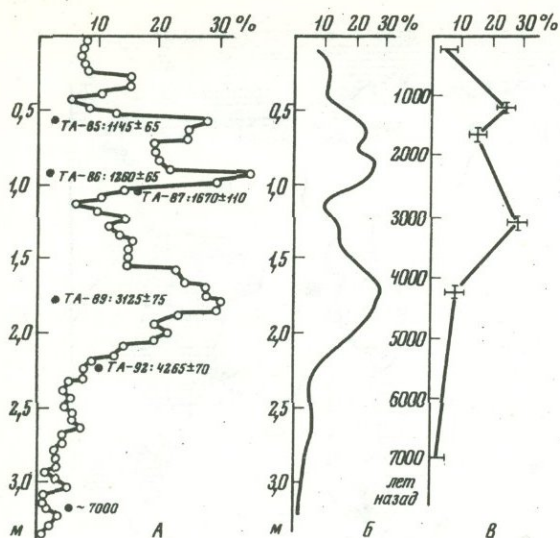


Рис. 3. Спектр пыльцы ели разреза Тэосааре с данными датировок по C^{14} (А); сглаженная кривая (Б); хронограмма (В)

тает, что для этого содержание пыльцы ели, при непрерывном спектре, должно составлять 5–10%. По мнению других авторов [18, 32, 22] это значение является завышенным. Вполне вероятно, что 3–5% содержание пыльцы ели свидетельствует о наличии этого вида. Сказанное экспериментально доказано Л.Аарио [18], который, проанализировав поверхностные слои некоторых торфяников, нашел в них 4% пыльцы ели. Поблизости этих болот росли небольшие ельнички.

Согласно полученным хронограммам (рис. 3) появилась ель в юго-восточной Эстонии (Реммески, Куйксилла) примерно 7700 лет, в районах более близких к ее центральной части (Улила, Савику, Тэосааре) 7000 лет, на северо-востоке страны (Калина) около 6500 лет и в западной Эстонии, начиная с юго-запада на северо-запад (Мькси, Велизе, Вахару) 6100–5800 лет назад. Дальнейшее распространение ели после ее появления в окрестностях изученных разрезов проходило, судя по приросту пыльцы во времени, с небольшой скоростью – 0,2–0,6% за 100 лет. Исключением являются Реммески, где градиент ели значительно выше – 1,3 и Куйксилла, где он, по сравнению с остальными разрезами, ниже – 0,1. Затем, около 5900 лет назад в Улила, 5000 лет в Калина и 4700 лет в Велизе сложились локальные условия, благоприятствующие расселению ели, которые, судя по кульминационным точкам – в Улила 5400, в Калина 4700 и в Велизе 4400 лет назад, совершились за относительно небольшой промежуток времени. При этом градиент ели, свидетельствующий об "энергии" расселения, очень высок: в Улила 1,9, в Калина 2,3, а в Велизе даже 7,3. После отмеченных локальных кульминаций произошло почти столь же резкое убывание пыльцы ели, составляя в Улила 1,8, в Калина 2,3 и в Велизе 5,0% за 100 лет.

Благоприятные условия для расселения ели на большей части изученной территории, за исключением юго-востока страны, начали нарастать 4200–4100 лет назад. С указанного времени прирост пыльцы ели за 100 лет составляет повсюду примерно 1,4–1,7% (в Вахару 0,9) до ее кульминации 3100–2900 лет назад (суббореальный максимум ели), что довольно четко прослеживается на хронограммах. На юго-востоке Эстонии кульминация пыльцы ели проходила раньше: в Реммески 5300 лет, совпадая по времени с первой небольшой кульминацией на хронограмме Улила, в Куйксилла 3700 и в Улила 3400 лет назад. Вслед за тем ель идет везде на убыль, причем уменьшение пыльцы, свидетельствующее об этом факт, согласно нашим расчетам колеблется в значительных пределах. Помимо разностей в значениях градиентов наблюдаются

содержание пыльцы ели в среднем за 100 лет [7, 8].

Прежде чем приступить к рассмотрению вопросов, связанных с появлением ели, следует уточнить то минимальное значение пыльцы ели, при котором ель действительно начала встречаться в лесных сообществах. Ю.Доинер [24] счита-

и различия в дальнейшем ходе кривых. На хронограммах юго-восточной Эстонии пыльца ели убывает монотонно, на хронограммах остальных изученных разрезов, за исключением Велизе, где ход хронограммы прерывается в связи с тем, что верхние слои торфяника изъятые на подстилку, встречаются кульминации пыльцы ели, не уступающие по процентному содержанию суббореальному максимуму. По имеющимся данным, эти кульминации проходили в Савику, Мыкси и Вахуру около 1700 лет, а в Тэосааре примерно 1200 лет назад.

Динамика расселения ели становится во многом понятнее, если учесть биологические особенности и экологию вида. Цвети и плодоносить начинает ель в лесу с 25–30 летнего возраста, а на открытом месте – с 15 лет. Обычно ель размножается семенами и очень редко – отводками. Семена сохраняют в течение 3–4 лет всхожесть 70–80% и выпадают из шишек во второй половине зимы и весной. Ель может длительное время выносить затенение. Находясь под пологом других деревьев, она не погибает, а медленно растет. Плохо переносит излишнюю сухость воздуха и поздние весенние заморозки, убивающие ее молодые побеги и цветки. Для хорошего роста ели нужны суглинистые плодородные почвы, но не сухие и не чрезмерно влажные [10, 25, 29].

На основании таксономического изучения ельников выявлено, что термальный режим, в частности зимние и летние температуры, оказывают большое влияние на темпы расселения ели. А. Денглер и С. Фирбас [23, 28] считают, что для усиленного роста ели должны средние температуры января быть ниже 0°C. Ю.Г. Пузаченко [12] указывает среднюю температуру января конкретнее $-18 \pm 10^\circ\text{C}$. По мнению других авторов, для ели необходим более длительный период зимнего покоя (морозного времени) – 3 месяца [31] и 4 месяца [26]. Для летних температур приводятся следующие значения: средняя температура июля месяца от 10 до $18,75^\circ\text{C}$ [31], в течение 65 летних дней температура должна превышать $12,5^\circ\text{C}$ [26] сумма температур с $t > 10^\circ\text{C}$ должна составлять около 1300°C [12].

Большое значение для роста ели имеют также осадки, выпадающие в течение вегетационного периода [30]. Согласно данным Ю.Г. Пузаченко [12], сумма осадков должна за теплый период составлять 550 мм, а за холодный – 130 мм. В связи с этим следует заметить, что ель весьма чувствительна к изменениям уровня грунтовых вод. Было выявлено, что вслед за осушением относительно более плодородных, но избыточно увлажненных почв значительная ель в составе лесов заметно возрастает. При заболачивании лесов в связи с повышением уровня грунтовых вод, или же в неблагоприятных условиях стока наблюдается противоположная тенденция. По мнению У. Валка [2] такая реакция ели на колебания грунтовых вод является биологическим свойством, сформировавшимся в процессе филогенеза.

Большое влияние на распространение лесной растительности, как отмечал уже П.В. Томсон, оказывает состояние почв. Н.Я. и С.В. Кац [9] считают, что интенсивное распространение ели зависело не только и не столько от влажности климата, сколько от выщелоченности почвы. Влияние на рост ели оказывает также форма рельефа, механический состав и мерзлотный режим почв [12, 27].

Выводы

Многочисленные работы, посвященные вопросам расселения ели и выявление закономерностей, касающихся основных направлений ее миграции, темпов продвижения, а также климатических реконструкций в прошлом, свидетельствуют о том, что ель весьма благодатный объект для таких исследований.

Вполне естественно, что ввиду неравномерной изученности отдельных регионов в пределах ареала ели обыкновенной, пока трудно дать исчерпывающий ответ на все отмеченные выше вопросы для ареала в целом. Кроме того, в большинстве случаев, изучению подвергались далеко не все этапы распространения ели. Чаще всего для этого использовались эмпирическая граница (реже

кульминационная точка) кривых пыльцы ели и соответствующие датировки. Нами, для Эстонской ССР, собрано довольно большое количество объективных данных, полученных в результате комплексного применения нескольких аналитических методов. Это позволило осветить динамику расселения ели, начиная с ее появления вплоть до настоящего времени.

Полученные нами данные подтверждают сложившуюся точку зрения, согласно которой распространение ели на территорию Эстонии проходило в начале среднего голоцена с юго-востока. Биологическому распространению ели с восточного направления, по-видимому, препятствовало Чудско-Псковское озеро.

На дальнейший ход расселения ели влияли климатические, эдафические и другие факторы. Относительно раннюю кульминацию ели в юго-восточной Эстонии по сравнению с остальной ее территорией можно, по-видимому, в общих чертах объяснить ранним появлением ели и более континентальным климатом, способствующим росту ели.

Разновозрастные кульминации ели в окружности достаточно отдаленных друг от друга разрезов Улила, Калина и Велизе имеют, на наш взгляд, локальный характер и вызваны, по всей вероятности, микроклиматическими факторами. В связи с указанными кульминациями хотелось бы подчеркнуть то обстоятельство, что они проходили ранее суббореальной кульминации ели.

4200–4100 лет назад участие ели в лесных сообществах Эстонии на большей ее части начало возрастать и завершилось 3100–2900 лет назад, т.е. в суббореальное время. На общий характер этой кульминации в низинной Эстонии указывает также К.К. Орвику [10]. Таким образом, можно считать, что в отличие от Финляндии рассматриваемый этап расселения ели (за исключением юго-восточной Эстонии) проходил синхронно. Из основных факторов, которые сыграли ведущую роль в отмеченном интервале времени на распространение ели, можно назвать следующие. Принимая во внимание понижение уровня вод в озерах того времени, можно допустить, что произошло и понижение грунтовых вод, создавшее предпосылки для более широкого распространения ели [2]. Согласно данным Ю.Г. Пузаченко [12], термальный режим того времени должен был быть более холодным как в отношении зимних, так и летних температур. Еще в атлантическое время, в условиях обилия осадков, усиливались процессы выщелачивания почв, что в свою очередь, послужило необходимой предпосылкой для распространения ели [9, 16].

Затем, вероятно, снова повысился уровень грунтовых вод, возросла интенсивность процессов заболачивания, а распространение ельников резко сократилось [2].

Можно считать, но с меньшей уверенностью, что близкие условия, способствующие росту ели, вновь сложились 2600–2200 лет назад и длились до 1700–1200 лет назад. После этого ель снова пошла на убыль. Не исключено, что на это могла влиять и деятельность человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валк У.А., Ильвес Э.О., Мянниль Р.П. Датирование фаз развития лесов по C^{14} по материалам болота Куйксилла в Южной Эстонии. – В кн.: Палинология в геологических исследованиях Прибалтики. Рига, 1966.
2. Валк У.А. Об изменениях климата Эстонии в голоцене (по материалам изучения торфяных болот. – В кн.: Палинология голоцена. М., 1971.
3. Ильвес Э., Сарв А. Стратиграфия и хронология озерно-болотных отложений болота Калина – Изв. АН ЭССР, серия химия-геология, 1969, 18, № 4.
4. Ильвес Э., Сарв А. Стратиграфия и хронология озерно-болотных отложений болота Улила (Средняя Эстония). – Изв. АН ЭССР, серия химия-геология, 1970, 19, № 2.
5. Ильвес Э., Пуннинг Я.М., Лийва А. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники АН ЭССР. Сообщение IV. – Изв. АН ЭССР, серия биология, 1969, 18, № 4.

6. Ильвес Э., Сарв А., Валк К. Датирование фаз развития голоценовых лесов методом C^{14} по материалу болота Тэосааре (Средняя Эстония). - Изв. АН СССР, серия химия-геология, 1968, 17, № 1.
7. Кац Н.Я. К последлениковой истории широколиственных пород в Европейской части СССР. - Докл. АН СССР, 1951, 81, № 1.
8. Кац Н.Я. К истории лесов Прибалтики в поздне- и послевалдайское время. - Докл. АН СССР, 1952, 84, № 3.
9. Кац Н.Я., Кац С.В. Палеоэкология и хронология расселения ели в Европе в послевалдайское время. - Докл. АН СССР, 1953, 90, № 4.
10. Орвику К.К. Стратиграфическая схема антропогенных (четвертичных) отложений территории Эстонской ССР. - Труды Института геол. АН ЭССР, 1956, № 1.
11. Орвику Л.Ф. Современное состояние палинологических исследований в Эстонской ССР. - Труды Института геол. АН ЭССР, 1960, т. 5.
12. Пузаченко Ю.Г. Климатические параметры экологического оптимума ельников. - В кн.: Биологическая продуктивность ельников. Тарту, 1971.
13. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. М., 1971.
14. Сарв А.А., Ильвес Э.О. Датирование по радиоуглероду озерно-болотных отложений болота Вахару (северо-западная Эстония). - В кн.: Палинологические исследования в Прибалтике. Рига, 1971.
15. Сарв А.А., Ильвес Э.О. Геохронология и стратиграфия голоценовых озерно-болотных отложений Эстонии (по данным радиоуглеродного метода). - В кн.: Палинология голоцена. М., 1971₂.
16. Сейбутис А.А. О составлении эталонных пыльцевых диаграмм. - В кн.: Палинология голоцена. М., 1971.
17. Серебрянный Л.Р. Динамика распространения некоторых древесных пород на северо-западе СССР в последлениковое время. - В кн.: Палинология голоцена. М., 1971.
18. A a r i o L. Über die Wald- und Klimaentwicklung an der lappländischen Eismeerküste in Petsamo, mit einem Beitrag zur nord- und mitteleuropäischen Klimageschichte. - Ann. Bot. Soc. "Vanamo", 1943, v. 19, N 1.
19. A a r i o R. Die Fichtenverhäufigung im Lichte von C^{14} - Bestimmungen und die Altersverhältnisse der finnischen Pollenzonen. - Compt. Rend. Soc. geol. Finl., 1965, N 37.
20. A a r i o L. Über die Wald - und Klimaentwicklung an der lappländischen Eismeerküste in Petsamo, mit einem Beitrag zur nord- und mitteleuropäischen Klimageschichte. - Ann. Bot. Soc. "Vanamo", 1943, v. 19, N 1.
21. A a r i o R. Die Fichtenverhäufigung im Lichte von C^{14} - Bestimmungen und die Altersverhältnisse der finnischen Pollenzonen. - Compt. Rend. Soc. geol. Finl., 1965, N 37.
22. A a r t o l a h t i T. Über die Einwanderung und die Verhäufigung der Fichte in Finnland. - Ann. Bot. Fenn., 1966, N 3.
23. D e n g l e r A. Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Verbreitungsgebiete einiger frostlich und pflanzengeographisch wichtiger Holzarten in Nord- und Mitteldeutschland. II. Die Horizontalverbreitung der Fichte. - Mitt. a.d. Forstl. Versuchsw. Preussens. Neudamm, 1912.
24. D o n n e r J. The zoning of the post-glacial pollen diagrams in Finland and the main changes in the forest composition. - Acta. Bot. Fenn., 1963, v. 65.
25. Eesti NSV Flora I. Tallinn, 1960.
26. E n q u i s t F. Trädgränsunder sökingar. - Svenska Skogsvarvdsför. Tidskr., 1933, v. 26.
27. E t v e r k I. Uut harliku kuuse paljunemisest. - Eesti Loodus, 1971, N 10.
28. F i r b a s S. Spät- und nacheiszeitliche Waldgeschichte Mitteleuropas nördlich der Alpen. I. Allgemeine Waldgeschichte. Jena, 1949.
29. H a i n l a V., Valk U. Eestis kasvavad kuused. Tartu, 1961.
30. H i n t i k k a V. Über das Grossklima einiger Pflanzenareale in zwei Klimakoordinatensystemen dargestellt. - Ann. Bot. Soc. "Vanamo", 1963, v. 34, N 5.
31. P u r k y n e E. Über zwei in Mitteleuropa wachsende Fichtenformen. - Allg. Forst- und Jagdz., 1877.
32. S o r s a P. Pollenanalytische Untersuchungen zur spätquartären Vegetations- und Klimaentwicklung im östlichen Nordfinnland. - Ann. Bot. Fenn., 1965, N 2.
33. T a l l a n t i r e P.A. Spread of Spruce (*Picea abies* (L.) Karst) in Fennoscandia and Possible Climatic Implications. - Nature, 1972, v. 236, N 5341.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЙ

Библиография отечественной и зарубежной литературы за 1970—71 гг. (I полугодие)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ¹

1. Афанасьев Г.Д., Зыков С.И. Итоги сверки эталонной пробы 1/65 в геохронологических лабораториях СССР. — В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 316—324.
2. Афанасьев Г.Д. Некоторые итоги и перспективы исследований по проблеме абсолютного датирования в геологии. — В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 5—15. Библ. 15 назв.
3. Афанасьев Г.Д., Брандт С.Б., Багдасарян Г.П. и др. Результаты анализов эталонных геохронологических пробл. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 4, 104—111. Библ. 11 назв.
4. Афанасьев Г.Д., Брандт С.Б., Гаррис М.А. Состояние и перспективы радио-логических исследований. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 4, 69—84. Библ. 43 назв.
5. Баранов В.И. Возраст и эволюция земного вещества. Одиннадцатое чтение им. В.И. Вернадского. 12 марта 1969 г. М., "Наука", 1971 (АН СССР, Ин-т геохимии и анал. химии им. В.И. Вернадского. Чтения им. В.И. Вернадского, 11).
6. Баранов В.И. Возрастные этапы эволюции земного вещества. — В кн.: "Пути познания Земли". М., 1971, 25—37. Библ. 16 назв.
7. Брандт С.Б., Лавидес И.Л. К теории разделения изотопов в контактовых метасоматических ореолах. — В кн.: Ежегодник по работам 1969 г. АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т геохимии. Иркутск, 1970, 200—204. Библ. 3 назв.
8. Бугельская Л.В. Библиография отечественной и зарубежной литературы по определению абсолютного возраста горных пород и минералов за 1966—1967 гг. — В кн.: Геохронология докембрия. М., 1970, 131—205. Библ. 950 назв.
9. Виноградов В.И., Иванов И.Б., Лицарев М.А., Перцев Н.Н., Шанин Л.Л. О возрасте кислородной атмосферы Земли. — Докл. АН СССР, 1969, 188, 1144—1147. Библ. 13 назв.
10. Войткевич Г.В. Радиоактивность в истории Земли. М., "Наука", 1960, 167 с.
11. Герлинг Э.К., Овчинникова Г.В. К вопросу о постоянстве радиоактивного распада. — Геохимия, 1970, № 8, 891—901. Библ. 46 назв.
12. Герлинг Э.К., Морозова И.М. Современное состояние методов определения возраста, основанных на радиоактивном распаде. — В сб.: Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Л., 1968, 6—19.
13. Крылов А.Я. Ядерная геохронология в палеогеографии — В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 371—376. Библ. 19 назв.
14. Митропольский А.С. Геохимия и минералогия радиоактивных элементов Сибири. Новосибирск, 1970, 164 с.
15. Овчинников Л.Н., Коган Р.И. О применении методов математической статистики в абсолютной геохронологии. М., 1971, 72 с. (АН СССР, М-во геол. СССР. Ин-т минер., геохим. и кристаллохим. редк. элементов. Статистич. методы геол. исследований, вып. 2). Библ. 71—75 с.
16. Пекарская Т.Б. О деятельности Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций при ОНЗ АН СССР. — Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 142—151.
17. Решение XV сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций при ОНЗ АН СССР, состоявшейся 10—15 октября 1967 г. в г. Симферополе. — В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, М., 1970, 403—405.

¹ В настоящей библиографии учтена литература за 1969 г., не включенная в предыдущем указателе (Труды XVI сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций).

18. Собо́тович Э.В. Гетерогенность земного вещества и возраст Земли. - Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 2, 3-12. Библ. 27 назв.
19. A f a n a s s' y e v G.D., B r a n d t S.B., B a g d a s s a - r y a n G.P. a. oth. Summarized analyses of standards. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 9-14.
20. Age determinations. - In: Uranium explor. geol. Vienna, 1970, 335-376.
21. B r a n d t S.B., V o l k o v a N.V., S m i r n o f f V.N. Discordant absolute age values and their significance for the determination of temperatures and duration of rock-forming processes. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 45-51.
22. F r a n k e H.W. Methoden der Geochronologie. Die Suche nach den Daten der Erdgeschichte. Berlin (u.a.) Springer, 1969. 132 S (Verständliche Wissenschaft. Bd.98).
23. H a r t S.R. Isotope geochemistry of crust mantle processes. - In: The Earth's crust and Upper Mantle (Geophys. monograph B). Washington, 1969, 58-62.
24. H o f m a n n A.W., G i l e t t i B.J. Diffusion of geochronologically important nuclides in minerals under hydrothermal conditions. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 141-150.
25. H u s t e r E. Zeitmarken der Erd- und Menschheitsgeschichte. Physikalische Methoden zu ihrer Bestimmung. - *Naturwiss. Rdsch.* 1971, 24, N 1, 4-12.
26. P i l o t J. Isotopengeochemie. Situation, Konzeption, Entwicklung, Möglichkeiten. - *Freiberg. Forschugsh.*, C, No 255, 171 S.
27. Radiometric dating for geologists, Eds. Hamilton E.J., Farquhar R.M. New York, Interscience Publ., 1969, 506 p.
28. R y k a W. Metoda optycznego oznazania wieku bezglednego skal. - *Przegl. geol.*, 1970, 18, N 5, 226-229.
29. T i l t o n G.R. Radioactivity and radiogenic isotope research. - *Trans. Amer. geophys. union*, 1971, 52, N 5, 100-105.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА

Аргоновый метод

30. Амшинский Н.Н., Ворсин А.Н. Об избыточном аргоне и удревнении радиологического возраста минералов и пород. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 397-391. Библ. 4 назв.
31. Баланцева В.М., Найденов Б.М., Семенова Т.В. Влияние процесса флотации на содержание калия в слюде. - Бюлл. Комиссии по определению абсолютн. возраста геол. формаций. 1970, вып. 9, 45-47. Библ. 6 назв.
32. Батырмурзаев А.С., Салаутдинова Б.Ш., Гарганев И.О. О миграции радиогенного аргона в роговых обманках. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 2, 129-131. Библ. 9 назв.
33. Бигаева А.Р., Хуснутдинов Р.И., Лобанов Е.М., Исследование потерь аргона в вакуумной системе при К/Аг-методе определения абсолютного возраста геологических образований. - *Узб. геол.ж.*, 1970, № 2, 82-83. Библ. 2 назв.
34. Волкова Н.В., Брандт С.Б. Применение калий-аргоновых изохрон к определению абсолютного возраста пород Федоровской группы флогопитовых месторождений (Алдан). - В кн.: Ежегодник по работам 1969 г. АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т геохимии. Иркутск. 1970, 213-216.
35. Волкова Н.В., Петрова З.И., Брандт С.Б. Распределение вещества при контакте гранит—диопсидовый сланец и применение изотопного геотермометра. - *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1971, № 3, 50-56.
36. Воронов А.Н., Прасолов Э.М. Оценка точности определения концентраций радиогенного аргона в природных газах. - *Геохимия*, 1971, № 5, 620-624.
37. Гармашев Ю.М., Маркевич С.В. Выделение мономинеральной фракции глауконита. - Бюлл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 62-67. Библ. 12 назв.
38. Герлинг Э.К., Морозова И.М. Современные проблемы калий-аргоновой геохронологии. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 325-339. Библ. 30 назв.
39. Гуревич М.С., Мишина Т.А., Маковская Н.Е. Радиогенный аргон в природных газах и связанные с ним вопросы гидрогеохимии. - В кн.: Труды Меж-

- вузовской конференции по гидрогеохимическим и палеогидрогеологическим методам исследований в целях поисков месторождений полезных ископаемых. Томск, 1969, 156-159.
40. Денисенко Е.А. О выделении радиогенного аргона из слюд, калишпатов и глаукоцитов при изотермическом отжиге минералов. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 33-44. Библи. 19 назв.
 41. Бигаева А.Р., Хуснутдинов Р.И., Аскарлов Ф.А. О точности определения абсолютного возраста геологических образований K/Ar - методом. - Узб. геол. ж., 1970, № 6, 20-23.
 42. Жиров К.К., Кравченко М.П. Об избыточном аргоне в некоторых минералах. - Геохимия, 1970, № 11, 1349-1355. Библи. 22 назв.
 43. Зверев И.Д., Прасолов Э.М. Радиогенный аргон в разрезе палеозоя Куйбышевской и Оренбургской областей. - Труды ВНИИ по разраб. и эксплуат. нефтепромысл. груб. 1970, вып. 1, 127-132.
 44. Иванов В.В. К оценке возраста земной коры и атмосферы по балансу изотопов Ar⁴⁰ и Ne⁴ в атмосфере. - Труды Всес.н.-и. ин-та ядерн. геофиз. и геохимии, 1970, вып. 8, 80-86.
 45. Карпинская Т.Б. Вопросы геохронологии в свете экспериментальных данных по внедрению аргона в мусковит. - Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 8, 15-22. Библи. 22 назв.
 46. Миловский А.В., Волюнец В.Ф. О взаимных тенденциях в содержании азота и аргона в породах различной степени метаморфизма. - Геохимия, 1970, № 9, 1118-1121. Библи. 8 назв.
 47. Мишина Т.А., Климов Г.И. Изотопный состав аргона в природных газах Забайкалья. - Записки Забайк. фил. Геогр. об-ва СССР, 1969, вып. 37, 36-39. Библи. 9 назв.
 48. Пенчев Н.П., Пиперов Н.Б., Лилов П.И. Гелий и аргон в спонтанных газах углекислых и азотноуглекислых минеральных источников. - Изв. отд. хим. науки Бълг. АН, 1970, 3, № 22, 319-324.
 49. Перминов А.В., Брандт С.Б. Естественное фракционирование изотопов калия на контакте гранита и габбро и в парагенезисе диопсид-скаполит-паргасит. - В кн.: Ежегодник по работам 1969 г. АН СССР, Сиб. отд.-ние. Ин-т геохимии. Иркутск, 1970, 205-208, Библи. 4 назв.
 50. Пожарский Л.К., Петрова З.И., Волкова Н.В. и др. Радиогенный аргон в некоторых архейских породах Алдана. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 384-386. Библи. 5 назв.
 51. Силин Ю.П., Крылов А.Я. Особенности методики определения аргона в терригенных породах. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 131-136, Библи. 15 назв.
 52. Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. Изотопный состав гелия и аргона из микровключений в кварце. - Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3, 653-655. Библи. 13 назв.
 53. Фирсов Л.В. Масс-спектральный состав газа, десорбированного в лампах с вольфрамовым катодом на аргоновых установках. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 142-151.
 54. Чеджемов Г.Х. О возможных критериях отличия радиогенного аргона, отаргонна захваченного при кристаллизации минералов, - Минер. сборн., 1968, № 22, вып. 1, 22-30. Библи. 64 назв.
 55. Чеджемов Г.Х., Цьонь О.В. К методике анализа радиогенного аргона в минералах методом изотопного разбавления. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 27-32. Библи. 15 назв.
 56. Якуцени В.П., Воронов А.Н., Тихомиров В.Г. К вопросу определения возраста газовых залежей по гелий-аргоновому соотношению. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 111-115. Библи. 8 назв.
 57. Beckinsale R.D., Gale N.H. A reappraisal of the decay constants and branching ratio of K⁴⁰. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1969, 289-294.
 58. Berger G.W., York D. Precision of the Ar⁴⁰/Ar³⁹ dating technique. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 9, N 1, 39-44.
 59. Borsari S., Ferrare G., Piccoli G. Determinazione col metodo K/Ar dell'eta'delle eruzioni euganee. - Rend. soc. Ital. mineral., petrol., 1969, 25, fasc. 1, 27-34.
 60. Breerton N.R. Corrections for interfering isotopes in Ar⁴⁰/Ar³⁹ dating method. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 8, N 6, 427-433.

61. B r e w e r M.S. Excess radiogenic argon in metamorphic micas from the Eastern Alps, Austria. - *Earth, and Planet. Sci. Letters*, 1969, 6, N 5, 321-331.
62. D a l r y m p l e G.B., B r e n t, L a n p h e r e M.A. Potassium-argon dating. Principles, techniques and applications to geochronology. London - San Francisco, W.H.Freeman and Co., 1970, 258 p. *Publ.*: Dodson M.H. - *Sci. Progr.*, 1970, 58, N 232, 585-587; Snelling N.J. - *Trans. Inst. Mining and Metall.*, 1970, B 79, N 765, 14.
63. D a m o n P.E. A theory of "real" K-Ar Clocks. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 69-76.
64. D y m o n d J. Excess argon in submarine basalt pillows. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1970, 81, N 4, 1229-1212.
65. E n g e l s J.C., I n g á m a l l i s C.O. Effect of sample inhomogeneity in K-Ar dating. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, N 9, 1007-1017.
66. F i s h e r D.E. Comments on "K-Ar ages of submarine basalts dredged from seamounts in the Western Pacific area and discussion of oceanic crust "by M.Ozima, I.Kaneoka, S.Aramaki". - *Earth and Planet. Sci. Letters*. 1970, 8, 237-249. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 4, 310-311.
67. F y f e W.S., L a n p h e r e M.A., D a l r y m p l e G.B. Experimental introduction of excess Ar⁴⁰ into a granitic melt. - *Contrib. mineral. and petrogr.*, 1969, 23, N 3, 189-193.
68. G i l e t t i B.J. Discordant isotopic ages and excess argon in biotites. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 10, N 2, 157-164.
69. H a n s o n C.N. Radiogenic argon loss from biotites in whole rock heating experiments. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1971, 35, N 1, 101-107.
70. H a r p e r C.T. Graphical solutions to the problem of radiogenic argon-40 loss from metamorphic minerals. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 119-140.
71. H a r t i n g J.B., S h o r t N.M., A d a m s J.A.S. Potassium-argon analysis of rocks shocked by nuclear explosions. - *Modern geol.*, 1970, 1, N 4, 279-281.
72. H a y a t s u A., C a r m i c h a e l C.M. K-Ar isochron method and initial argon ratios. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 1, 71-76.
73. K i s t l e r R.W., O b r a d o w i c h J.D., J a c k s o n E.D. Isotopic ages of rocks and minerals from the Stillwater complex, Montana. - *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, N 12, 3226-3237.
74. K r u m m e n a c h e r D. Isotopic composition of argon in modern surface volcanic rocks. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, No 2, 109-117.
75. L a r s o n R.E., G o r d o n C.M. Geophysical implications of photonuclear production of argon isotopes. - *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, No 25, 6023-6025.
76. L a u g h l i n A.W. Excess radiogenic argon in pegmatite minerals. - *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, N 87, 6684-6690.
77. L a y C. Le dosage de l'argon radiogenique contenu dans les mineraux et son application a la géochronologie. - *Bull. Bur. rech. geol. et minieres*, sect. 4, 1969, N 3, 1-29.
78. L é t o l l e R. Turbomolecular pumping for argon extraction systems. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 213-214.
79. M a c I n t y r e R.M., Y o r k D., G i t t i n s J. The K-Ar characteristics of nepheline. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 2, 125-131.
80. M i l l e r J.A., M i t c h e l l J.G., E v a n s A.L. The argon-40/argon-39 dating method applied to basic rocks. - In: *Palaeogeophysics*. London - New York, 1970, 481-489.
81. O z i m a M., K a n e o k a I., A r a m a S. K-Ar ages of submarine basalts dredged from Seamounts in the Western Pacific area and discussion of oceanic crust. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 3, 237-243.
82. R e x D.C., D o d s o n M.H. Improved resolution and precision of argon analysis using an MS 10 mass spectrometer. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 275-280.

83. Signer P., McDowell F.W. On-line Ar extraction system for rapid high-precision routine analysis. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 311-321.
84. Taupinard J. La datation par le méthode potassium-argon. - *Rev. Auvergne*, 1969, 83, N 4, 229-231.
85. Turner G. Argon-40 - Argon-39 dating: the optimization of irradiation parameters. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 10, N 2, 227-234.
86. Wanless R.K., Stevens R.D., Lachance G.R., Delabio R.N. Age determinations and geological studies. K-Ar isotopic ages, report 9. - *Geol. Surv. Canada*, paper N 69-2A, 1970, 78p.
87. Wanless R.K., Stevens R.D., Loveridge W.D. Excess radiogenic argon in biotites. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 2, 167-168.
88. Weaver C.E., Wampler J.M. K, Ar, illite Burial. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1970, 81, No 11, 3423-3430.
89. York D., Berger G.W. Ar⁴⁰/Ar³⁹ age determinations on nepheline and basic whole rocks. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 7, N 4, 333-336.
90. York D., MacIntyre R.M. Excess radiogenic Ar⁴⁰ in cancrinite and sodalite. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 1, 25-28.
91. Zartman R.E., Hurley P.M., Krueger H.W. A Permian disturbance of K-Ar radiometric ages in New England; its occurrence and cause. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1970, 81, N 11, 3359-3379.
92. Zimmermann J.L. Contribution à l'étude de la deshydratation et de la libération de l'argon des micas. - *Geochim. cosmochim. acta* 1970, 34, N 12, 1327-1350.

см. также: 157, 178, 180, 195, 203, 206, 229, 230, 259, 261, 535.

Радио-углеродный метод

93. Алексеев В.А., Мильникова З.К. Измерение малых вариаций радиоуглерода. - В кн.: Труды Всес. совещания по проблеме "Астрофиз. явления и радиоуглерод, 1969". Тбилиси, 1970, 107-109. РЖ геол., 1971, № 5, В 187.
94. Арсланов Х.А., Громова Л.И. Определение абсолютного возраста радиоуглеродным методом образцов древесины и торфа по фракции целлюлозы. - В кн.: Труды Всес. совещания по проблеме "Астрофиз. явления и радиоуглерод, 1969". Тбилиси, 1970, 47-50. РЖ геол., 1971, № 5, В 188.
95. Арсланов Х.А., Герасимов И.П., Зубков А.И., Козырева М.Г., Рубин Е.В., Чичагова О.А. Определение возраста чернозема с помощью радиоуглеродного метода. - Докл. АН СССР, 1970, 192, 1141-1144. Библ. 17 назв.
96. Арсланов Х.А., Логинова Н.А., Петров Г.С. Применение молекулярных сит в радиоуглеродном методе определения абсолютного возраста. - В кн.: Труды Всес. совещания по проблеме "Астрофиз. явления и радиоуглерод, 1969". Тбилиси, 1970, 61-66. РЖ Геол., 1971, № 5, В 182.
97. Аудицкас С.И., Битвинскас Т.Т. О высоковозрастных дендрошкалах и возможности их применения в радиоуглеродных исследованиях. - В кн.: Труды Всес. совещания по проблеме "Астрофиз. явления и радиоуглерод, 1969". Тбилиси, 1970, 31-32. РЖ Геол., 1971, № 5, В 185.
98. Битвинскас Т.Т., Аудицкас С.И. Методика подготовки образцов древесины для радиоуглеродных исследований. - В кн.: Труды Всес. совещания по проблеме "Астрофиз. явления и радиоуглерод, 1969". Тбилиси, 1970, 38-35. РЖ Геол., 1971, № 5, В 183.
99. Буачидзе И.М., Нижарадзе Т.Н., Санадзе А.А., Каджаян Ц.Г. Установка с пропорциональным счетчиком для радиоуглеродных датировок. - В кн.: Труды Всес. совещания по проблеме "Астрофиз. явления и радиоуглерод, 1969". Тбилиси, 1970, 111-113.
100. Виноградов А.П., Девириц А.Л., Добкина Э.И., Маркова Н.Г. Новые датировки позднечетвертичных отложений радиоуглеродным методом. - Бюл. Комиссии по изучению четвертичного периода, 1970, № 37, 171-177.
101. Девириц А.Л. Радиоуглерод в атмосфере Земли в период Тунгусской катастрофы и в прошлом. - В сб.: Труды Всес. совещания по проблеме "Астрофиз. явления и радиоуглерод, 1969". Тбилиси, 1970, 21-25.
102. Онуфриев В.Г., Сойфер В.Н., Шабалин Г.Е. и др. Методика и аппаратура для определения радиоактивного углерода пропорциональным и сцинтилляционным детекторами. - Труды Всес. н.-и. ин-та ядерн. геофиз. и геохимии, 1968, вып. 4, 340-352.

103. B a x t e r M.S., W a l t o n A., Radiocarbon dating of mortars. - Nature, 1970, 225, N 5236, 937-938.
104. B o t t i n g a Y., Carbon isotope fraction between graphite, diamond and carbon dioxide. - Earth and Planet Sci. Letters, 1969, 5, N 5, 301-307.
105. B u c h a V., Influence of the Earth's magnetic field on radiocarbon dating. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 501-511.
106. C r a i g H., Abyssal carbon and radiocarbon in the Pacific. - J.Geophys. Res., 1969, 74, N 23, 5491-5506.
107. D a m o n P.E. Climatic versus magnetic perturbation of the atmospheric C-14 reservoir. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 570-593.
108. D a m o n P.E. Radiocarbon as an example of the unity of science. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 641-644.
109. D e l i b r i a s G., G i o t P.R. Inadequation, hétérogénéité et contamination des échantillons soumis pour les datations radiocarbones. - Bull. Soc. Prehist. franc., 1970, 67, N 5, 135-137.
110. F a n t i d i s J., V e r d a u D., Bestimmung des Wachstum Geschwindigkeit von Stalagmiten mit Hilfe der Radiokohlenstoff. - Neues Jahrb. Geol., Paläontol., Monatshefte, 1970, H. 7, 418-423.
111. F e l b e r H., Altesbestimmungen nach der Radiokohlenstoffmethode am Institut für Radiumforschung und Kernphysik. V. - Stützungsber. Österr. Akad. Wiss. Math. - naturwiss. Kl., 1970, Abt. 2, 178, N 1/3, 61-76.
112. F o r n a s e r i M., Datazioni col metodo del radiocarbonio. - Analisi geochimiche. - Quad. Ric. Sci., 1969, N 60, 39-40.
113. F r a n k e H.W., G e y h M.A., Isotopenphysikalische Analysenergebnisse von Kalksinter. - Überblick zum Stand ihrer Deutbarkeit. - Höhle, 1970, 21, N 1, 1-9.
114. General discussion of C-14 and varve chronology. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 219-230.
115. General discussion of the magnitude of the C-14/C-15 variations. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 327-333.
116. General discussion of the causes of the C-14/C-12 variations. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 607-612.
117. G r a z i o s i P., Relazione tecnica sull'impianto per datazione col metodo del C¹⁴. - Quad. Ric. Sci., 1969, N 60, 50-53.
118. G r e y D.C., Geophysical mechanisms for C¹⁴ variations. - J.Geophys. Union, 1969, 74, N 26, 6333-6340.
119. H e n d l y C.H., The use of C-14 in the study of cave processes. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 419-443.
120. L a b e y r i e J., D e l i b r i a s G., D u p l e s s y J.C., The possible origin of natural carbon radioactivity fluctuations in the past. - In: Radioactive variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 539-547.
121. L a l D., V e n k a t a v a r a d a n V.S., Analysis of the causes of C-14 variations in the atmosphere. - In: Radioactive variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 549-569.
122. L e r m a n J.C., M o o k W.C., V o g e l J.C., C-14 in three rings from different localities. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 275-301.
123. L i b b y W.F., Ruminations on radiocarbon dating. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 629-640.
124. L i n g e n f e l t e r R.E., R a m a t y R., Astrophysical and geophysical variations in C-14 production. - In: Radioactive variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 513-537.
125. N e u s t u p n y E., The accuracy of radiocarbon dating. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 23-34.
126. P a r b y W.T., R e e v e s C.C., L e a c h J.W., Oxygen and carbon isotopic composition of West Texas lake carbonates. - Geochim. cosmochim. acta, 1970, 34, N 6, 825-830.
127. Radiocarbon variations and absolute chronology. Proceedings of the Twelfth Nobel symposium held of the Inst. of physics at Uppsala Univ. Ed. by I.U.Olsson. Stockholm, Almqvist & Wiksell; New York - London - Sydney, Wiley, 1970, 656 p. (Nobel symposium 12).

128. R a f t e r T.A., O' B r i e n B.J. Exchange rates between the atmosphere and the ocean as shown by recent C-14 measurements in the South Pacific. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 355-377.
129. R a f t e r T.A., S t o u t J.D. Radiocarbon measurements as an index of the rate of turnover of organic matter in forest and grassland ecosystems in New Zealand. - In: Radiocarbon variations and absolute geochronology. Stockholm, 1970, 401-417.
130. S ä v e-S ö d e r b e r g T. C-14 dating and archaeology. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 645-649.
131. S c h a r p e n s e e l H.W., P i e t i g F. Altersbestimmung mit dem Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer-Vereinfachte Benzolsynthese, auch aus kleinen CO₂-Mengen. - Atompraxis, 1970, 16, N 3, 185-186, 148, 150.
132. S t u i v e r M. Long-term C-14 variations. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 197-213.
133. S t u i v e r M. Tree ring, varve and carbon-14 chronologies. - Nature, 1970, 228, N 5270, 454-455.
134. S u e s s H.E. Bristlecone-pine calibration of the radiocarbon time-scale 5200 B.C. to the present. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 303-311.
135. S u e s s H.E. The three causes of the secular C-14 fluctuations, their amplitudes and time constants. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 595-605.
136. T h u r b e r D.L., B r o e c k e r W.S. The behavior of radiocarbon in the surface waters of the Great Basin. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 379-400.
137. V o g e l J.C. C-14 trends before 6000 B.P. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 313-325.
138. V o g e l J.C., C a s p a r i e W.A., M u n a u t A.V. Carbon-14 trends in subfossil pine stabs. - Science, 1969, 166, N 3909, 1143-1145.
139. W e n d l a n d W.M., D o n l e y D.L. Radiocarbon-calendar age relationship. - Earth and Planet Sci. Letters, 1971, 11, N 2, 135-139.
140. W i l l i a m s G.E., P o l a c h H.A. The evolution of C¹⁴ ages for soil carbonate from the arid zone. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1969, 7, N 3, 240-242.

Рубидий-стронциевый метод

141. Александрук В.М. Спектральное определение абсолютного возраста пород и минералов Rb-Sr методом. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 71-84. Библ. 31 назв.
142. Герасимовский В.И., Кахана М.М., Несмеянова Л.И. К геохимии стронция в нефелиновых сиенитах. - Геохимия, 1969, № 7, 779-790. Библ. 15 назв.
143. Герлинг Э.К., Ященко М.Л., Даштоян Г.Г. Изучение поведения изотопов стронция в биотите при обработке его раствором хлорида натрия. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 3-14. Библ. 21 назв.
144. Глазунов О.М. Распределение стронция в габброидах Саяно-Байкальской области. - Докл. АН СССР, 1970, 192, № 6, 1356-1359. Библ. 16 назв.
145. Горохов И.М. Проблемы рубидий-стронциевой геохронологии. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 340-349. Библ. 31 назв.
146. Зинченко О.В. К геохимии рубидия в процессах гибридизации гранитоидной магмы. - В кн.: Сб. научных работ н.-и. сектора. Киев. ун-та. 1970, № 5, 58-63. Библ. 24 назв. РЖ Геол., 1970, № 122, Б 32.
147. Кагами Хироо. О первичном изотопном составе стронция в гранитах. - J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. Econom. Geol., 1969, 62, № 1, 36-42. РЖ Геол., 1970, № 7, В 118.
148. Костромитинова Г.М., Власов Н.А. Стронций в нижнекембрийских отложениях Иркутского амфитеатра. - В сб.: Материалы научн. конфер. за 1969-1970 г. Иркутск, ун-та, вып. 3. Иркутск, 1970, 3-4.
149. Лобач-Жученко С.Б., Васильева С.Н. О двух тенденциях в поведении рубидия при образовании лейкократовых гранитов. - Геохимия, 1970, № 12, 1477-1482. Библ. 19 назв.

150. Мокиенко В.Ф. Применение стронция для целей региональной корреляции нижнепермских отложений юго-востока Русской платформы. - Литол. и полезн. ископаемые, 1970, № 5, 143-147. Библ. 6 назв.
151. Никитин Н.М., Семибратов Н.В., Ясырев А.П. К геохимии стронция в Московской синеклизе. - Геохимия, 1970, № 7, 838-847. Библ. 14 назв.
152. Павлишин В.И., Вовк П.К. Использование K/Rb отношения для оценки продуктивности пегматитовых тел. - Геол. журн., 1970, 30, вып. 6, 84-88. Библ. 4 назв.
153. Павлоцкая Ф.И., Тюрюканова Э.Б., Баранов В.И. Глобальное распределение радиоактивного стронция на земной поверхности. М., "Наука", 1970, 160 с (АН СССР, Ин-т геохим. и аналит. химии им. В.И. Вернадского). Библ. с. 148-159.
154. Седлецкий В.И., Деревягин В.С. О распределении рубидия в соляных отложениях калиеносного бассейна Средней Азии. - Геохимия, 1970, № 9, 1125-1130. Библ. 18 назв.
155. Соловьев Н.С. Рубидий в вулканических породах западной части Урулунгуйской зоны (Восточное Забайкалье). - Геохимия, 1970, № 1, 82-70. Библ. 7 назв.
156. Траянова М.В. Количественная оценка влияния щелочности на результаты определения Rb в силикатных горных породах. - В кн.: Ежегодник Ин-та геол. и геохим. им. А.Н. Заварицкого за 1970 г. Свердловск, 1971, 151-152.
157. Яковлева З.С., Шейнина Г.А. Калий и рубидий в среднеазиатских основных эффузивах и Центральной Карелии. - Геохимия, 1971, № 7, 837-845. Библ. 20 назв.
158. B a a d s g a a r d H., B r e e m e n O. Thermally-induced migration of Rb and Sr in an adamellite. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 31-44.
159. B a k e r I., R i d l e y W.I. Field evidence and K, Rb, Sr data bearing on the origin of the Mt. Taylor volcanic field, New Mexico, U.S.A. - *Earth, and Planet. Sci. Letters*, 1970, 10, N 1, 106-114.
160. B a l o g h K., K o v a c h A., P a n t o Gy. Strontium isotopes in the intermediary volcanics of the Börzsönig mountains, Hungary. - *Acta geol. Acad. scient. hung.*, 1970, 14, N 1/4, 103-114.
161. B a r k e r F., P e t e r m a n Z.E., H i l d r e t h R.A. A rubidium-strontium study of the Twilight Gneiss, West Needl Mountains, Colorado. - *Contr. miner. and petrogr.*, 1969, 23, N 4, 271-282.
162. B e l l K., P o w e l l J.L. Strontium isotopic studies of alkalic rocks: the alkalic complexes of Eastern Uganda. - *Bull. geol. soc. America*, 1970, 81, No 11, 3481-3490.
163. B e l l K., P o w e l l J.L. Strontium isotopes studies of alkalic rocks: the potassium-rich lavas of the Birunga and Toro-Ankole regions, East and Central Equatorial Africa. - *J. Petrol.*, 1969, 10, N 3, 536-572.
164. B o n a t t i E., H o n n o r e z J. Equatorial Mid-Atlantic Ridge: petrologic and Sr isotopic evidence for an alpine-type rock assemblage. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 3, 247-256.
165. C a m u s G., V i a l e t t e I. Geochimie du potassium, rubidium, strontium et constitution isotopique du strontium dans quelques laves de la chaîne des Puy's et de la Comte d'Auvergne (massif central francais). - *Compt. rend. Soc. geol. France*, 1969, fasc. 8, 284-287.
166. C l a u e r N., B o n h o m m e M. Homogenisation isotopique du strontium entre les schistes de Steige et la serie de Ville (Vosges) pendant la phase bretonne de l'orogenèse hercynienne. - *Compt. rend. Acad. sci, Paris, ser. D*, 1970, 271, N 21, 1844-1847.
167. C u m m i n g G.L., R o b e r t s o n D.K. Isotopic composition of lead from the Pine Point deposit. - *Econom. Geol.*, 1969, 64, N 7, 731-732.
168. D a s c h E.J., B i s c a y e P.E. Isotopic composition of strontium in Cretaceous-to-Recent, pelagic foraminifera. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 11, N 3, 201-204.
169. D e L a e t e r J.R., A b e r c r o m b i e I.D. Mass spectrometric isotope dilution analyses of rubidium and strontium in standard rocks. - *Earth, and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 4, 327-330.
170. F a i r b a i r n H.W., H u r l e y P.M. Evaluation of X-ray fluorescence and mass spectrometric analyses of Rb and Sr in some silicate standards. - *Geochim. Cosmochim. acta*, 1971, 35, N 2, 149-156.
171. F u l l a g a r P.D., L e m o n R.E., R a g l a n d P.C. Petrochemical and geochronological studies of plutonic rocks in the Southern Appalachians: I. The Salisbury Pluton. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1971, 82, N 2, 409-416.

172. G i l l J.B. Distribution of K, Rb, Sr and Ba in Nain anorthosite plagioclase. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, N 1, 401-408.
173. H a l p e r n M. Rubidium-strontium dates and Sr^{87}/Sr^{86} initial ratios of rocks from Antarctica and South America: a progress report. - *Antarct. J.U.S.*, 1970, 5, N 5, 159-161.
174. H e a t h S.A., F a i r b a i r n H.W. Sr^{87}/Sr^{86} ratios in anorthosites and some associated rocks. - *Mem. N.Y. State Mus. Sci. Serv.*, 1969, N 18, 99-110.
175. H e d g e C.E., P e t e r m a n Z.E. The strontium isotopic composition basalts from the Gordo and Juan de Fuca Rises, Northeastern Pacific ocean. - *Contr. mineral. and petrol.*, 1970, 27, N 2, 114-120.
176. H e d g e C.E., H i l d r e t h R.A., H e d e r s o n W.T. Strontium isotopes in some Cenozoic lavas from Oregon and Washington. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 6, 434-438.
177. H i l d r e t h R.A., H e n d e r s o n W.T. Comparison of Sr^{87}/Sr^{86} for sea-water strontium and the Eimer and Amend $SrCO_3$. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1971, 35, N 2, 235-238.
178. H o f m a n n A. Fractionation corrections from mixed-isotope spikes of Sr, K and Rb. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 10, N 4, 397-402.
179. H u t c h i n s o n R., D a w s o n J.B. Rb, Sr and Sr^{87}/Sr^{86} in ultrabasic xenoliths and host-rocks, Lashaine volcano, Tanzania. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 1, 87-92.
180. J a k e s P., W h i t e A.J.R. K/Rb ratios of rocks from island arcs. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, N 8, 849-856.
181. K a l s h a l S.K., W e t h e r i l G.W. Rb^{87}/Sr^{87} age of bronzite (H Group) chondrites. - *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, N 10, 2717-2726.
182. K o r r i n g a M.K., N o b l e D.C. Distribution of Sr and Ba between natural feldspar and igneous melt. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 11, N 2, 147-151.
183. L a u g h l i n A.W., B r o o k i n s D.G., K u d o A.M., C a u s e y J.D. Chemical and strontium isotopic investigations of ultramafic inclusions and basalt, Bandera Crater, New Mexico. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1971, 35, N 1, 107-113.
184. L e e m a n W.P. The isotopic composition of strontium in late-Cenozoic basalts from the Basin-Range province, western United States. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, N 8, 857-872.
185. M a c h t a L., T e l e g a d a s K., H a r r i s D.L. Strontium-90 fallout over Lake Michigan. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 6, 1092-1096.
186. M i c h o t J., P a s t e e l s P. La variation du rapport (Sr^{87}/Sr^{86}) dans les roches genétiquement associées au magma plagioclasiq. - *Ann. Soc. Geol. Belg.*, 1969, 92, N 2, 255-262.
187. M i t c h e l l R.H., C r o c k e t J.H. The isotopic composition of strontium in some South African kimberlites. - *Contr. mineral. and petrol.*, 1971, 30, N 4, 277-290.
188. M o n t i g n y R., J a v o y M., A l l é g r e C.J. Le problème des andésites. Etude du volcanisme quaternaire du Costa Rica (Amérique centrale) à l'aide des traceurs coupés Sr^{87}/Sr^{86} et O^{18}/O^{16} . - *Bull. Soc. geol. France*, ser. 7, 1969, 11, N 6, 794-799.
189. N o b l e D.C., H e d g e C.E. Distribution of rubidium between sodic sandine and natural silicic liquid. - *Contr. mineral and petrol.*, 1970, 29, N 3, 234-241.
190. N o b l e D.C., R e d g e C.R. Sr^{87}/Sr^{86} variations within individual ash-flow sheets. - *U.S. Geol. Surv. Profess. paper*, 1969, N 650-C, 133-139.
191. O'N e l l J.R., H e d g e C.E., J a c k s o n E.D. Isotopic investigations of xenolite and host basalts from the Honolulu volcanic series. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 3, 253-257.
192. O x i m a M., Z a s h u S., U e n o N. K/Rb and (Sr^{87}/Sr^{86}) ratios of dredged submarine basalts. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 10, N 2, 239-244.
193. P a p a n a s t a s s i o u D.A., W a s s e r b u r g G.J. Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 5, N 6, 361-376.
194. P a p a n a s t a s s i o u D.A., W a s s e r b u r g G. Rb-Sr ages from the ocean of Stroms. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 4, 269-278.

195. Paul D.K., Hutchins R. Potassium and rubidium in ultramafic xenoliths. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, N 11, 1249-1251.
 196. Peterman Z.E., Hedge C.E., Tourtelot H.A. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, N 1, 105-120.
 197. Peterman Z.E., Hedge C.E. Related strontium isotopic and chemical variations in oceanic basalts. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1971, 82, N 2, 493-500.
 198. Peterman Z.E., Carmichael I.S.E., Smith A.L. Sr^{87}/Sr^{86} ratios of Quaternary lavas of the Cascade Range, northern California. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1970, 81, N 1, 311-317.
 199. Peterman Z.E., Lowder G.C., Carmichael I.S.E. Sr^{87}/Sr^{86} ratios of the Talasea series, New Britain territory of New Guinea. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1970, 81, N 1, 39-40.
 200. Peterman Z.E., Carmichael I.S.E., Smith A.L. Strontium isotopes in quaternary basalts of southeastern California. - *Earth and Planet Sci. Letters*, 1970, 7, N 5, 381-384.
 201. Powell J.L., Bell K. Strontium isotopic studies of alkalic rocks localities from Australis, Spain and the Western United States. - *Contrib. miner. and petrol.*, 1970, 27, N 1, 1-10.
 202. Pringle I.R. A graphical method for removing rubidium contamination for strontium isotopic data. - *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.*, 1970, 19, N 1, 103-105.
 203. Ramamurthy V., Griffin W.L. K/Rb fractionation by plagioclase feldspars. - *Chem. Geol.*, 1970, 6, N 4, 265-271.
 204. Riley G.H. Excess Sr^{87} in pegmatitic phosphates. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, N 6, 727-731.
 205. Riley G.H. Isotopic discrepancies in zoned pegmatites, Black Hills, South Dakota. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, N 6, 713-725.
 206. Riegel N.S., Berenholtz M. Conteúdo e coerência de K e Rb , em série de rochas basálticas de bacia do Paraná. - *Cienc. e cult.*, 1970, 22, N 2, 130-131.
 207. Spooner C.M., Fairbairn H.W. Strontium $^{87}/$ strontium 86 initial ratios in pyroxene granulite terranes. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 32, 6706-6713.
 208. Stacey J.S., Wilson E.E., Peterman Z.E., Terrazas R. Digital recording of mass spectra in geologic studies. - *Canad. J. earth sci.*, 1971, 8, N 371-377.
 209. Thompson G., Livingstone H.D. Strontium and uranium concentrations in aragonite precipitated by some modern corals. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 6, 439-442.
 210. Veizer J., Demovic R., Turan J. Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a palaeoenvironmental indicator. - *Sediment geol.*, 1971, 5, N 1, 5-22.
 211. Veizer J., Demovic R. Strontium concentrations of some recent pelecypod shells. - *Geol. zborn. Geol. Carpathica*, 1970, 21, cis. 1, 75-87.
 212. Welin E., Christiansson K., Nilsson O. Rb-Sr age dating of intrusive rock of the Haparanda suite. - *Geol. förening Stockholm förhandl.*, 1970, 92, pt. 3, N 542, 336-346.
 213. Uzdowski H.E. Einbau von Strontium in Dolomit. - *Naturwissenschaften*, 1970, 57, N 11, 543.
 214. Yamaguchi M., Janagi T., Hamamoto R. Some technical aspects of the rubidium-strontium geochronology. - *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, 1969, D 19, N 3, 437-450.
 215. Yamagata N., Chiba M., Kobayashi H. Total ground deposition of strontium-90 in Japan. I. - *J. Radiat. Res.*, 1969, 10, N 2, 62-72.
- См. также: 276, 280, 553, 585, 650, 750.

Свинцовый метод

216. Арнаутов В., Павлова М. О содержании свинца в пегматитах северо-западной части массива Рыле. - *Изв. Геол. ин-та Бьлг. АН, серия геохим., минер., и петрогр.*, 1970, 19, 93-101.
217. Артемов Ю.М. О некоторых возможностях интерпретации данных по изотопному составу свинцов. - *Геохимия*, 1970, № 10, 1272-1274. Библи. 5 назв.

218. Берзина И.Г., Кравченко С.М. Изучение пространственного распределения урана в базальтах, щелочно-трахитовых игнимбритах и сиенитах методом f -радиографии. - Докл. АН СССР, 1970, 193, № 1, 181-183. Библ. 13 назв.
219. Берзина И.Г., Лутц Б.К., Акимов А.П. Содержание и распределение урана в породах глубинных зон континентальной коры в верхней мантии. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 1, 14-23. Библ. 19 назв.
220. Брандт С.Б., Перминов А.В. К-РТ-зависимости миграционных свойств свинца в гидротермальных условиях. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 399-402. Библ. 8 назв.
221. Василевский Б.Ф. Изотопный состав свинца и серы из некоторых месторождений юго-западных отрогов Гиссарского хребта. - Научн. труды Ташкен. ун-та, 1970, вып. 371, 47-55.
222. Ветров А.Г. О способах расчета аномальных концентраций свинца-206 при диагностике природных скоплений урана. - В кн.: Методы рудн. геофиз. Вып. 9, Л., 1970, 108-113.
223. Волобуев М.И., Зыков С.И., Ступникова Н.И. К вопросу об использовании изотопов свинца для металлогенического анализа источников рудообразующих веществ. - Геохимия, 1970, № 1, 22-33. Библ. 14 назв.
224. Жиров К.К., Черных Е.Н., Рюнгенен Г.И. и др. Опыт применения изотопии свинца в археологии. - Геохимия, 1970, № 1, 120-123. Библ. 6 назв.
225. Жукова А.М. Радиоэлементы в породах и минералах Токовского гранитного массива. - Геофиз. сб. АН УССР, 1970, вып. 37, 56-64. РЖ Геол., 1971, № 5, В 92.
226. Золотарев Б.П., Семенов Г.С. Особенности распределения тория, урана и калия в породах толеит-базальтовой формации. - Сов. геол., 1970, № 12, 29-40. Библ. 14 назв.
227. Иванов О.П., Индолев Л.Н., Шипилов Л.Д. Об изотопном составе галенитов из олово-рудных и полиметаллических месторождений Якутии. - Уч. зап. Центр. н.-и. ин-та оловян. промышл., 1970, № 1, 20-25. Библ. 13 назв.
228. Ковалев В.П., Маласова З.В. К вопросу о количестве изотопного урана в эффузивных и интрузивных породах восточной окраины Южно-Минусинской впадины. - Геохимия, 1971, № 7, 855-865. Библ. 14 назв.
229. Кравченко С.М., Семенов Г.С. Гамма-спектрометрическое определение урана, тория и калия в кайнозойских базальтах, андезитах и фациях Курильских островов и Малого Кавказа. - Докл. АН СССР, 1970, 193, № 2, 437-440. Библ. 13 назв.
230. Кренделев Ф.П., Бобров В.А. Кларковые содержания урана, тория и калия в корях выветривания кислых изверженных и метаморфических пород. - В кн.: Геохимия и минералогия радиоактивных элементов Сибири. Новосибирск, 1970, 105-155. Библ. 31 назв.
231. Левченков О.А., Шуклоков Ю.А. Новый метод вычисления возраста и времени метаморфизма минералов и пород без внесения поправки на обыкновенный свинец. - Геохимия, 1970, № 1, 88-95. Библ. 8 назв.
232. Лубченко И.Ю. Свинец в современных осадках Черного моря. - Докл. АН СССР, 1970, 193, № 2, 445-448. Библ. 12 назв.
233. Магомедов Ш.А. Изучение механизма миграции радиогенных продуктов в цирконе. - Геохимия, 1970, № 2, 263-267. Библ. 5 назв.
234. Магомедов Ш.А. Некоторые вопросы методики определения диффузионных параметров атомов свинца в природных минералах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 1, 97-100. Библ. 5 назв.
235. Мельгунов С.В., Варварина Е.К. О применении метода нейтрон-осколочной радиографии к изучению распределения урана в некоторых метаморфических образованиях. - Геол. и геофиз., 1970, № 10, 38-44.
236. Мидзуно А., Мотидзуки Ц. Распределение урана в донных осадках залива Мико и вокруг островов Оки, Побережье Саньин, юго-западная Япония. - Bull. Geol. Surv. Japan, 1970, 21, № 4, 287-292.
237. Минчева-Стефанова И., Амов Бл. Генетично тълкувана на вариациите в изотопния състав на оловото от полиметалните орудавания тип "Седмочисленици". - Изв. Геол. ин-та Бълг. АН, серия геохим., минер. и петрогр., 1969, 18, 5-18.
238. Найденев Б.М. Изотопный состав первоначального свинца. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 87-90. Библ. 14 назв.
239. Осипов Д.К., Журавлев Р.С. Распределение урана и тория в щелочных магматических породах Кузнецкого Алатау. - В кн.: Геохимия и минералогия радиоактивных элементов Сибири. Новосибирск, 1970, 72-104. Библ. 33 назв.

240. Панов Б.С. Изотопы свинца рудных месторождений Понбасса. - Докл. АН СССР, 1970, 195, № 2, 454-455. Библ. 8 назв.
241. Панов Б.С. Об изотопном составе свинца галенитов Нагольного кряжа. - Доповіді АН УРСР, 1970, Е, № 8, 688-690.
242. Поляков А.И. Геохимия тория в щелочных породах Кольского полуострова. М., "Наука", 1970, 166 с.
243. Россман Г.И., Сычев И.В., Тарханова Г.А., Чесноков Л.В. Использование ореолов радиогенного изотопа Pb^{206} при поисках уранового оруденения в кислых вулканических породах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 1, 79-86. Библ. 6 назв.
244. Семенова Т.В., Найденов Б.М. Особенности изотопного состава свинца месторождений Южного Казахстана. - В сб.: Геол. разведка и методы изучения месторожд. полезн. ископаемых. Алма-Ата, 1969, 134-135.
245. Салавсон У.Ф., Рассел Р.Д. Распространенность изотопов обыкновенного свинца. - В сб.: Геохимия гидротермальн. рудн. месторожд. М., 1970, 74-100.
246. Соботович Э.В. Изотопы свинца в геохимии и космохимии. М., Атомиздат, 1970, 349 с. Библ. с. 332-347.
247. Соботович Э.В., Гращенко С.М. Изотопы свинца в геохронологии. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 350-370. Библ. 63 назв.
248. Соловьев Н.С. Поведение урана и тория при эволюции мезозойских вулканических аппаратов (Забайкалье). - Записки Всес. мин. об-ва, 1970, 99, № 4, 497-501.
249. Сыромятников Н.Г., Трофимова Л.А., Яренская М.А. Уран и торий как индикаторы процессов образования колчеданно-полиметаллических руд месторождения Майкаин (Центральный Казахстан). - Геохимия, 1971, № 7, 846-854. Библ. 7 назв.
250. Чалов П.И., Мамыров У., Мусин А.Я. Сравнительное изучение некоторых методов измерений относительного содержания урана-235 в образцах земного урана. - Изв. АН Кирг. ССР, 1970, № 5, 13-19. Библ. 31 назв.
251. Чернышев И.В., Шанин Л.Л. Масс-спектрометрическое определение изотопного состава микроколичества свинца и урана. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 116-130. Библ. 13 назв.
252. Чернышев И.В., Шанин Л.Л. Определение урана методом изотопного разбавления. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций, 1970, вып. 9, 15-19. Библ. 12 назв.
253. Шилов Л.И., Ковриго О.А., Покровская И.В. и др. Изотопный состав свинца Риддер-Сокольного и Тишинского месторождений (Рудный Алтай). - Геохимия, 1971, № 2, 209-217. Библ. 15 назв.
254. Шилов Л.И., Егембаев Н.М., Шилов В.И., Лебедев В.П. Изотопный состав свинца и руд вмещающих пород месторождения Кайракты (Центральный Казахстан). - Геохимия, 1971, № 1, с. 18-22. Библ. 12 назв.
255. A l l e g r e C.J. Comproement des systemes U-Th-Pb dans le manteau superieur dans le modele d'evolution de ce dernier au cours des temps geologiques. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1968, 5, N 4, 261-269.
256. B a n k s P.O., S h i m i z u N. Isotopic measurments on zircons from Japanese granitic rocks. - Geochim. J., 1969, 3, N 1, 25-34.
257. B a r t h e l F., M e h n e r t K.R. Verteilung von Uran und Thorium im Malsburger Granit (als Beispiel einer granitischen Differentiationsserie). - Neues Jahrb. Miner., Abh., 1970, 114, N 1, 18-47.
258. B e r n a t M., G o l d b e r g E.D. Thorium isotopes in the marine environment. - Earth. and Planet. Sci. Letters, 1969, 5, N 5, 308-312.
259. B e r n a t M., B i e r i R.H., K o i d e M., G r i f f i n J.J., G o l d b e r g E.D. Uranium, thorium, potassium and argon in marine phillipsites. - Geochim. cosmochim. acta, 1970, 34, N 10, 1053-1071.
260. C a n n o n R.S., jr., P i e r c e A.P. Lead isotope guides for Mississippi Valley lead-zinc exploration. A review of correlations of isotopic compositions of ore-lead and tonnages of known ore in Mississippi Valley lead zinc deposits. - U.S. Geol. Surv. Bull., 1969, N 1312-G, 20 p.
261. C h e m i n e e J.L. Distribution de l'uranium, du thorium et du potassium and les roches volcaniques de l'Afar septentrional (Ethiopie). - Bull. volcanol., 1970, 34, fasc. N 1, 168-195.
262. C h o w T.J., E a r l J.L. Lead and uranium in Pensylvanian anthracite. - Chem. Geol., 1970, 6, N 1, 43-49.
263. C o o p e r J.A., R i c h a r d s J.R. Lead isotope measurements on volcanics and associated galenas from the Coromandel-Te Aroha region, New Zealand. - Geochim. J., 1969, 3, N 1, 1-14.

264. C u m m i n g G.L., T s o n g F., G u d j u r g i s P.J. Fractional removal of lead from rocks by volatilization. - Earth and Planet. sci. Letters, 1970, 9, N 1, 49-54.
265. D a l l w i t M.J. Fractionation corrections in lead isotopic analysis. - Chem. Geol., 1970, 6, N 4, 311-314.
266. D a w s o n J.B., G a l e N.H. Uranium and thorium in alkalic rocks from the active carbonatite volcano Oldoinyo Lengai (Tanzania). - Chem. Geol., 1970, 6, N 3, 221-231.
267. D e u t s c h S., B o u d i n A. Half-life of lutetium-176 based on the ration Lu-176/Hf-176 from two minerals dated by the Pb-U method. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, No 1, 77.
268. D o e B.R. Evaluation of U-Th-Pb whole-rock dating on Phanerozoic sedimentary rocks. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 79-82.
269. E l - K h o l y S.B., H a s h a d A.H., S e l i m E.T.M. Lead isotopes and trace elements in some Miocene Red Sea galenas. - Pure and appl. geophys., 1970, 71, N 4, 135-150.
270. F a r q u h a r s o n R.B., R i c h a r d s J.R. A re-analysis of the monazite from Mica Creek, Mt. Isa, Queensland. - J. Geol. Soc. Austral., 1970, 16, N 2, 767-768.
271. F i e l d i n g P.E. The distribution of uranium, rare earths, and color centers in a crystal of natural zircon. - Amer. Miner., 1970, 55, N 3/4, 428-440.
272. G a l e N.H. A solution in closed form for lead isotopic analysis using a double spike. - Chem. Geol., 1970, 6, N 4, 305-310.
273. G a s t P.W. The isotopic composition of lead from St. Helene and Ascension Islands. - Earth and Planet Sci. Letters, 1969, 5, N 5, 353-359.
274. G r a e s e r S. Isotopic composition of lead in basic and ultrabasic rocks from the Alps. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 105-109.
275. G r a e s e r S. Isotopic composition of lead in some basic and ultrabasic rocks from the Alps. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1969, 6, N 6, 491-497.
276. H e d g e C.E., K n i g h t R.J. Lead and strontium isotopes in volcanic rocks from northern Honshu, Japan. - Geochim. J., 1969, 3, N 1, 15-24.
277. K a n t o r J. Lead isotopes of some lead-zinc deposits of the Ouarsenis Mts, Algeria. - Geol. zb., 1969, 20, N 2, 343-349.
278. K o l o d n y I., K a p l a n I.R. Uranium isotopes in sea-floor phosphorites. - Geochim. cosmochim. acta, 1970, 34, N 1, 3-24.
279. M a c D o n a l d R., P a r k e r A. Zirconium in alkaline dykes from the Tugtutoq region, South Greenland. - Bull. geol. soc. Denmark, 1970, 20, pt. 1, 59-63.
280. M a n t o n W.I., T a t s u m o t o M. Some Pb and Sr isotopic measurements on eclogites from the Roberts Victor mine, South Africa. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 10, N 2, 217-226.
281. M o T., O' B r i e n C., S u t t l e A.D. jr. Uranium: further investigation of uranium content of Caribbean cores P6304-8 and P6304-9. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 10, N 2, 175-178.
282. M o o r b a t h S., W e l k e H. Lead isotope studies on igneous rocks from the Isle of Skye, Northwest Scotland. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1968, 5, N 4, 217-230.
283. M o o r b a t h S., W e l k e H., G a l e N.H. The significance of lead isotope studies in ancient, high-grade metamorphic basement complex, as exemplified by the Lewisian rocks of North-West Scotland. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1969, 6, N 4, 245-256.
284. N i s h i m a r a S. Disequilibrium of the U²³⁸ series in recent volcanic rocks. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 8, N 4, 293-300.
285. O v e r s b y V.M., G a s t P.W. Isotopic composition of lead from Oceanic Islands. - J. Geophys. Res., 1970, 75, N 11, 2097-2114.
286. O z a r d J.M., R u s s e l l R.D. Discrimination in solid source lead isotope abundance measurement. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 8, N 5, 331-336.
287. O z a r d J.M., R u s s e l l R.D. Lead isotope studies of rock samples from the Superior Geological Province. - Canad. J. earth sci., 1971, 8, N 4, 444-454.
288. P a s t e e l s P., M i c h o t J. Uranium-lead radioactive dating and isotope study on sphene and K-feldspar in the Sr-Rondane moun-

- tain, Dronning Maud Land, Antarctica, - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 239-254.
289. P i d g e o n R.T., K ö p p e l V., G r ü n e n f e l d e r M. U-Pb isotopic relationships in zircon suites from a para-and orthogneiss from the Generi Zone, Southern Switzerland. - *Contr. mineral. and petrol.*, 1970, 26, N 1, 1-11.
290. P i l o t J., L e g i e r s k i J., R ö s l e r H.J. Pb-und S-Isotopen-Untersuchungen an Freiburger und anderen Erzlagerstätten. - *Geologie*, 1970, 19, H. 1, 41-55.
291. P r a s a d E.A.V., N a i d u M.G.C. Leaching patterns of monazite and zircon. - *Curr. Sci.*, 1971, 40, N 1, 14-15.
292. R e y n o l d s P.H., R u s s e l l R.D. Isotopic composition of lead from Balmat, New York. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1968, 5, N 5, 1239-1245.
293. R i c h a r d P. Etude de l'équilibre radioactif dans quelques minéraux et minerais uranifères par spectrometric alpha. Thèse Doct. Fac. Sci. Univ. Nancy, 1969, 139 p.
294. R o s h o l t J.N., B a r t e l A.J. Uranium, thorium, and lead systematics in granite mountains, Wyoming. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 2, 141-147.
295. R y b a c h L., G r a u e r t B., L a b h a r t T.P. Nondestructive determination of uranium and thorium in accessory minerals by gamma ray spectrometry. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 291-298.
296. S i n h a A.K. Removal of radiogenic lead from potassium feldspars of volatilization. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 2, 109-115.
297. S t u s s i J.M. Rôles et significations du zircon et de la thorite dans la géochimie de l'uranium et du thorium des roches volcaniques associées au Culm des Vosges méridionales. - *Compt. rend. Acad. sci. Paris, ser. D*, 1970, 271, N 25, 2255-2258.
298. T a t s u m o t o M., K n i g h t R.J. Isotopic composition of lead volcanic rocks from central Honshu-with regard to basalt genesis. - *Geochim. J.*, 1969, 3, N 1, 53-86.
299. T a t s u m o t o M. Lead isotopes in volcanic rocks and possible ocean-floor thrusting beneath Island Arcs. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 6, No 5, 369-376.
300. T i l t o n G., G r ü n e n f e l d e r M. U-Pb-Zerfallsalter von Titanit (Kurzfassung). - *Beih. Geol. Jahrb.*, 1969, No 80, 197-198.

См. также: 209, 363, 483, 571, 758.

Методы геологического датирования путем химического травления от осколков ядер

301. Берзина И.Г., Попенко Д.П. Диагностика следов по фигурам травления на следах от осколков деления. Атлас. М., Отд. науч.-техн. информации, 1970, 92 с.
302. Берзина И.Г., Елисеева О.П., Столярова А.Н. Уран в аксессуарных апатитах. - *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1971, № 7, 79-86. Библ. 17 назв.
303. Ермолаев В.А., Кузьмин А.М., Ятис А.А. α -радиоактивность отдельных кристаллов аксессуарного циркона из пород Аленгуйского массива (Восточное Забайкалье). - *Изв. Томск. политех. ин-та*, 1969, 165 28-33.
304. Кашукеев Н., Танеева Т., Игнатова Р., Неова И. Определение геологического возраста некоторых болгарских следов методом следов осколков деления урана. - *Докл. Болг. АН*, 1970, 23, № 5, 559-562. Библ. 8 назв.
305. Плескова М.А., Железнова Е.И. Содержание урана во флюорите, определенное по следам от осколков деления урана. - В кн.: Сб. кратк. сообщ. по минер. и геохимии за 1968 г. Вып. 1. М., 1970, 23-27. Библ. 4 назв.
306. Шуколюков Ю.А., Комаров А.Н. Треки осколков деления урана в монаците. - *Бюл. Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций*, 1970, вып. 9, 20-26. Библ. 10 назв.
307. Ябуки Хидэо, Сима Макото. Определение метода треков деления возраста цирконов из отложений четвертичного периода.

Repts. Inst. Phys. and Chem. Res., 1970, 46, N 3, 59-62.

308. A h r e n s T.J., F l e i s c h e r R.L., P r i c e R.B. et al. Erasure of fission tracks in glasses and silicates by shock waves. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 6, 420-426.

309. A u m e n t o F. The Mid-Atlantic Ridge near 45° N.Y. fission track and ferro-manganese chronology. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1969, 6, N 6, 1431-1440.
310. C a r f a n t o n J.C. Essais de datation de divers micas par les traces de fission limites de la méthode. - *Ann. Cent. enseign. super. Chambéry*, 1969, N 7, 61-74.
311. D a n i s A., O n c e s c u M., S a n d r u P. Determinarea virtelor geologice prin metoda urmelor fragmentelor de fisuine. - *Studii si cercetari geol., geofiz., geogr., Ser. geofiz.*, 1969, 7, N 2, 151-162.
312. F i s h e r D.E. Homogenized fission track analysis of uranium in some ultramafic rocks of known potassium content. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1970, 34, 630-632.
313. G e n t n e r W., G l a s s B.P., S t o r z e r D., W a g n e r G.A. Fission track ages of deposition of deep-sea microtektites. - *Science*, 1970, 168, N 3229, 359-361.
314. H a a c k U. Fission track age of stibiotantalite from Alto Ligonha, Mozambique. - *Cont. miner. and petrol.*, 1970, 29, N 2, 183-185.
315. K l e e m a n J.D., L o v e r i n g J.F., A determination of the decay constant for spontaneous fission of natural uranium using fission track accumulation. - *Geochim. cosmochim. acta*, 1971, 35, N 6, 637-639.
316. K r a u s h a a r J., A c k e r m a n W. Altersbestimmungen am Glassanteil von Effusivgesteinen mit Hilfe von Spuren der spontanen Kernspaltung des Urans-238 (Fission-Tracks). - *Aufschluss*, 1970, 21, N 9, 284-293.
317. L a k a f o s S., M i l l e r D.S. Water-pressure effect of fission-track annealing in an alpine muscovite. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 1, 77-81.
318. M a c D o u g a l l D. Fission track dating of volcanic glass shards in marine sediments. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 10, N 4, 403-406.
319. M a t h a P.P., R a m a. Annealing effects in muscovite and their influence on dating by fission track method. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 1, 82, 82-86.
320. M i l l e r D.S., L a k a t o s S. Fission track stability of Alpine micas. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 229.
321. N i s h i m u r a S u s u m u. Study of age determination method on some minerals and glasses by fission-track registration. - *J. Japan. assoc. mineral., petrol. and econom. geol.*, 1970, 64, N 6, 173-181.
322. P r i c e P.B., F l e i s c h e r R.L., W o o d s R.T. Search for spontaneously fissioning elements in nature. - *Phys. Rev. C. Nucl.* 1070, 1, N 5, 1819-1821.
323. R e i m e r G.M., S t o r z e r D., W a g n e r G.A. Geometry factor in fission track counting. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 5, 401-404.
324. S t o r z e r D., W a g n e r G.A. A correction methode for thermally lower fission track ages. - *Radiat. Eff.*, 1970, 5, N 1/2, 129-139.
325. S t o r z e r D. Fission track dating of volcanic glasses and the thermal history of rocks. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 1, 55-60.
326. S z a b o B.J., D o o l e y J.R., T a y l o r R.B., R o s h o l t J.N. Distribution of uranium-series dates fossil shells and bones shown by fission tracks. - *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 1970, N 700-B, 90-92.
327. T h o m p s o n R.C. Uranium localization on hydroxyapatite by analysis of fission fragment tracks. - *Science*, 1970, 167, N 3924, 1494-1495.
328. W a g n e r G.A., S t o r z e r D. Die Interpretation von Spaltspurenaltern (fission track ages) am Beispiel von natürlichen Gläsern, Apatiten und Zirconen. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 335-344.
- См. также: 615, 624, 725, 835, 836, 853, 854, 864, 867, 880, 881.

Прочие методы

329. Алиев Э.Б. К вопросу о возможности определения абсолютного возраста плагиоклазов методом сравнительной дисперсии дупреломления. - *Зап. Узбекист. отд. Всес. минерал. о-ва*, 1970, вып. 22, 68-73.
330. Голубев В.С., Осипов Ю.Г., Яницкий И.Н. Некоторые особенности миграции гелия в проницаемых системах верхней части земной коры. - *Геохимия*, 1970, № 11, 1341-1348. Библ. 18 назв.

331. Гусев Б.В. Полевые методы определения возраста четвертичных галечников по вязкой намагниченности. - В сб.: Материалы VIII Конференции по пост.геомагнитн. полю и палеомагнетизму. Ч. 2, Киев, 1970, 50-54.
332. Каменский И.Л., Якуцени В.П., Мамырин Б.А., Ануфриев С.Г., Толстихин И.Н. Изотопы гелия в природе. - Геохимия, 1971, № 8, 914-930. Библ. 19 назв.
333. Кузнецов Е.А. Руководство к определению абсолютного возраста минералов оптическим путем. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971, 52 с. Библ. 17 назв.
334. Купцов В.М., Чердынцев В.В., Кузьмина Е.А., Сулержицкий Л.Д. Иониевый возраст и условия образования эффузивных пород. - Геохимия, 1969, № 7, 828-834. Библ. 6 назв.
335. Мамырин Б.А., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л., Толстихин И.Н. Изотопный состав гелия атмосферы. - Докл. АН СССР, 1970, 195, № 1, 188-189. Библ. 10 назв.
336. Мамырин Б.А., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л., Толстихин И.Н. Определение изотопного состава гелия в атмосфере. - Геохимия, 1970, № 6, 721-730. Библ. 15 назв.
337. Мусиченко Н.И., Иванов В.В. Характерные черты распределения гелия в поровых пространствах земной коры. - Труды Всес. н.-и. ин-та ядерн. геофиз. и геохимии, 1970, вып. 8, 9-24.
338. Омура А., Кониси К. Оценка возраста герметичных кораллов иониевым методом. - J. Geol. Soc. Japan, 1970, 76, № 8, 389-397.
339. Попов Н.И., Греков А.С. Гамма-спектральный метод датировки морских осадков. - Океанология, 1971, 11, вып. 3, 517-524. Библ. 4 назв.
340. Синицын А.В. Рений-осмиевый метод определения абсолютного возраста пород. - Природа, 1969, № 11, 58-59.
341. Титаева Н.А. Некоторые данные по определению возраста четвертичных отложений иониевым методом (по костным остаткам). - Вестник МГУ, серия 4, геология, 1970, № 4, 65-69. Библ. 9 назв.
342. Чибухчан З.О. Оценка точности определения абсолютного возраста минералов методом сравнительной дисперсии двупреломления. - Зап. Арм. отд. Всес. минерал. о-ва, 1970, вып. 4, 96-102. Библ. 10 назв.
343. Шевченко А.Г., Трошкина О.Б. Використання даних фторового методу у відносно геохронології. - Доповіди АН УРСР, сер. Б, 1970, № 11, 993-996.
344. A i t k e n M.J., Z i m m e r m a n D.W., F l e m i n g S.J., H u x t a b l e J., Thermoluminescent dating of pottery. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology, Stockholm, 1970, 129-140.
345. C e n t r y R.V. Giant radioactive halos: indicators of unknown radioactivity? - Science, 1970, 169, N 3946, 670-673.
346. C h a r l e t M., La thermoluminescence des roches quartzo-feldspathiques. Application à l'étude des séries sédimentaires detritiques; intérêt dans la datation des granites, 2e part. - Bull. Bureau rech. géol. et minier., 1969, Sec. 2, N 3, 11-60.
347. C h u k h r o v F.V., V i n o g r a d o v V.J., E r m i l o v a L.P. On the isotopic sulfur composition of some Precambrian Strata. - Mineral deposits, 1970, 5, N 3, 209-222.
348. C r a i g H., C l a r k W.B. Oceanic He³: contribution from cosmogenic tritium. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 9, N 1, 45-48.
349. G i u m a r ã e s D. Contribuição ao estudo do método ótico de determinação de idade absoluta. - Notas prelim. e, estud. Dep. nac.prod. miner. Div. geol. e miner., 1969, N 147, 12 p.
350. H w a n g F.S.W. Thermoluminescence dating applied to volcanic lava. - Nature, 1970, 227, N 5261, 940-941.
351. M a r e k F. Odhad stari ranskeho bazickaho masivu podle paleomagnetických dat. - Vest. ustred. ustavu geol., 1970, 45, ciz. 2, 99-102.
352. O m u r a A., K o n i s h i K. Evaluation of apparent ionium ages of some hermetypic corals. - J. Geol. Soc. Japan, 1970, 76, N 8, 389-397.
353. R i l e y G.H., D e l o n g S.E. Osmium isotopes in geology. - Int. J. Mass. spectrom. and Ion Phys., 1970, 4, N 4, 297-304.
354. T u r e k i a n K.K., K h a r k a r D.P., F u n k h o u s e J., S c h a e f f e r O.A. An evaluation of the uranium-helium methode of dating of fossil bones. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 7, N 5, 420-424.

См. также 44, 48, 52, 56, 105, 267, 387, 393, 519, 540, 614, 616, 647.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИК
К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЙ**

Общие вопросы. Геохронологическая шкала.

355. Виноградов А. П., Тугаринов А.И. Геохронологическая шкала докембрия. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 25-37, Библ. 14 назв.
356. Гаррис М.А., Постников Д.В. Геохронологические рубежи позднего докембрия. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 53-71. Библ. 70 назв.
357. Геохронология докембрия. Сб. статей. Отв. рук. чл.-корр. АН СССР Г.Д. Афанасьев. М., "Наука", 1970, 205 с. (АН СССР. Комис. по опр. абс. возраста геол. формаций. Отделение наук о Земле).
358. Герлинг Э.К., Кратц К.О., Лобач-Жученко С.Б. Геохронология докембрия Балтийского щита. - В кн.: Геохронология докембрия. М., 1970, 53-65. Библ. 13 назв.
359. Каталог данных изотопных определений возраста. - В сб.: Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Л., 1968, 151-328.
360. Келлер Б.М. Стратиграфическая основа геохронологической шкалы. - В кн.: Геохронология докембрия. М., 1970, 70-73. Библ. 7 назв.
361. Кратц К.О., Лобач-Жученко С.Б., Чекулаев В.П. Гранитообразование в раннем докембрии Балтийского щита (геохимический аспект). - Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 5, 3-11. Библ. 15 назв.
362. Марков К.К. Изменение природы поверхности Земли в новейшую геологическую эпоху. - Вестн. АН СССР, 1970, № 6, 91-98.
363. Рудник В.А., Соботович Э.В., Искандерова А.Д. Свинцово-изотопные отношения как основа периодизации докембрия. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 11, 44-55. Библ. 23 назв.
364. Салоп Л.И. Общие принципы стратиграфического расчленения докембрия. - В кн.: Геохронология докембрия. М., 1970, 112-125. Библ. 6 назв.
365. Салоп Л.И. Пересмотр геохронологической шкалы докембрия. Статья 1. Общие положения. Возрастные границы групп докембрия Балтийского щита и Украинского кристаллического массива. Статья 2. Возрастные границы групп докембрия Канадского щита и Южной Африки. - Булл. Моск. о-ва испытат. природы, 1970, 45, № 4, 115-131; № 5, 5-26.
366. Семененко Н.П. Межконтинентальная корреляция докембрия. - В кн.: Геохронология докембрия. М., 1970, 5-22.
367. Семененко Н.П., Ткачук Л.Г. Абсолютный возраст докембрия западного обрамления Восточно-Европейской платформы. - В кн.: Геохронология докембрия. М., 1970, 23-35. Библ. 8 назв.
368. Серебряный Л.Р. Вклад радиохронометрии в изучение истории формирования рельефа Русской равнины в позднем плейстоцене. - Геоморфология, 1971, № 2, 11-23. Библ. 48 назв.
369. Смирнов А.М., Шульдинер В.И., Денисова Т.А., Шехоркина А.Ф. Докембрий Тихоокеанского подвижного пояса. - В сб.: Вопр. геол., геохимии и металлогении Сев.-Зап. сектора Тихоокеан. пояса. Владивосток, 1970, 9-11.
370. Тугаринов А.И., Войткевич Г.В. Докембрийская геохронология материков. Науч. ред. Г.Д. Афанасьев. 2-е изд. переработ. и доп. М., "Недра", 1970, 432 с. Библ. 406-431.
371. Чемяков Ю.Ф. Проблема древних оледенений и плиоцен-четвертичной границы в свете абсолютной геохронологии. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 9, 110-116. Библ. 48 назв.
372. Чердынцев В.В. Абсолютная геохронология плейстоцена. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 392-398. Библ. 26 назв.
373. Ронов А.Б., Мигдисов А.А. Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Североамериканской платформ. - Геохимия, 1970 № 4, 403-438. Библ. 71 назв.

374. A f a n a s s y e v G.D. Certain key data for the *phanerozoic time-scale*. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 1-7.
375. A t h a v a l e R.H., V e r m a R.K., B h a l l a M.S., P u l l a i a n G. Drift of the Indian sub-continent since Pre-Cambrian times. In: *Palaeogeophysics*. London-New York, 1970, 291-305.
376. B a l t z e r F. Datation absolue de la transgression holocène sur la côte ouest de Nouvelle. Calédonie sur des échantillons de tourbes à paléotuviers. Interpretation neotectonique. - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, ser. D*, 1970, 271, N 25, 2251-2254.
377. B e r g g r e n W.A. Cenozoic chronostratigraphy, planctonic foraminiferal zonation and the radiometric time scale. - *Nature*, 1969, 224, N 5224, 1072-1075.
378. B r o e c k e r W.S., D o n k J., v. Insolation changes, ice volumes, and O^{18} record in deep-sea cores. - *Revs Geophys. and Space Phys.*, 1970, 8, N 1, 169-198.
379. C a r m i c h a e l C.M. The intensity of the Earth's paleomagnetic field from 2.5×10^9 years ago to the present. - In: *Palaeogeophysics*. London-New York, 1970, 73-74.
380. D o n g s g a a r d W., J o h n s e n S.J., C l a u s e n H.B., L a n g w a y C.C. Ice cores and palaeoclimatology. - In: *Radiocarbon variations and absolute geochronology*. Stockholm, 1970, 337-351.
381. E n g e l A.E.J. Time and the earth. - *Amer. J. Sci.*, 1969, 57, N 4, 458-483.
382. E v e r n d e n J.F., E v e r n d e n R.K.S. The Cnozoic time scale. - *Spec. Paper Geol. Soc. America*, 1970, N 124, 71-90.
383. General discussion of historical chronologies. - In: *Radiocarbon variations and absolute chronology*. Stockholm, 1970, 121-126.
384. Geochronology of phanerozoic orogenic belts. Papers presented at the "Colloquium on the geochronology of phanerozoic orogenic belts" Berne and Zurich, 23. August to 4. September 1969. Ed.: E.Jäger, M.Grünenfelder and R.Herb. Basel, Birkhäuser, 1970, 338, p. (*Eclogae geological Helvetiae*, v.63, N 1).
385. L a m a r D.L., M c G a n n - L a m a r J.V., M e r i f i e l d P.M. Age and origin of Earth-Moon system. - In: *Palaeogeophysics*. London-New York, 1970, 41-52.
386. M ö r n e r N.-A. The position of the ocean level during the interstadial at about 30 000 B.P. - A discussion from a climatic. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1971, 8, N 1, 132-143.
387. N a g a t a Takesi, M a s a r u K o n o. The intensity of the geomagnetic field in geologic time. - In: *Palaeogeophysics*. London-New York, 1970, 65-72.
388. R o s s C.A. Concepts in Late Paleozoic correlations. - *Spec. Paper Geol. Soc. America*, 1970, N 124, 7-36.
389. R o s s C.A., F o r m a n J.A., Cifelli and oth. *Radiometric dating and paleontologic zonation*. Boulder, 1970, 247 p. (*Geol. Soc. America. Spec. Paper N 124*).
390. S a v a g e D.E., C u r t i s G.H. The *Villafanchian* stage-age and its radiometric dating. - *Spec. Paper Geol. Soc. America*, 1970, N 124, 207-231.
391. S c h e l l W.R. Investigation and comparison of radiogenic argon, tritium and C-14 in atmospheric reservoirs. - In: *Radiocarbon variations and absolute chronology*. Stockholm, 1970, 447-469.
392. S e m e n e n k o N.P. Geochronological aspects of stabilization of continental Precambrian Platforms. - *Eclogae geol. Helv.* 1970, 63, N 1, 301-310.
393. S u t t o n J. Migration of high temperature zones in the crust. - In: *Palaeogeophysics*. London-New York, 1970, 365-375.
394. W a r d W.T., R o s s P.J., C o l q u h o u r D.J. Interglacial high sea levels- an absolute chronology derived from shoreline elevations. - *Palaeogeogr., palaeoclimat, palaeoecol.*, 1971, 9, N 2, 77-99.

См. также 100, 268.

СССР (общие вопросы)

395. Новикова А.С. О некоторых особенностях тектоники докембрия Восточно-Европейской платформы. - В кн.: Геохронология докембрия, М., 1970, 105-111. Библ. 11 назв.
396. Казаков Г.А., Кнорре К.Г., Прокофьева Л.Н., Стрижов В.П. Абсолютный возраст докембрийских осадочных толщ западной и юго-западной части Русской платформы (Белоруссия, северо-западная Украина, Молдавия) и их корреляция. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций, 1970, вып. 9, 95-103. Библ. 28 назв.
397. Гаррис М.А., Постников Д.В. Некоторые итоги геохронологического изучения кристаллического фундамента Русской платформы. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций, 38-52. Библ. 36 назв.
398. Гаррис М.А., Постников Д.В. Геохронология докембрия Русской платформы и миогеосинклинальной области Урала. - В кн.: Геохронология докембрия, М., 1970, 74-96. Библ. 28 назв.

Север, Северо-Запад и Запад Европейской части СССР

399. Вайтекаунас П.П., Пуннинг Я.М. Некоторые итоги исследований палеогеографии и абсолютной геохронологии этапа последней ледниковой эпохи в Прибалтике. - В сб.: Baltica. 4, Вильнюс, 1970, 323-349.
400. Вигдорчук М.Е., Ауслендер В.Г., Знаменская О.М., Долуханов П.М. Новые радиоуглеродные датировки озерных осадков на северо-западе РСФСР и геохронологическая шкала последнего оледенения. - В сб.: История озер. Вильнюс, 1970, 5-32. РЖ Геол., 1970, № 12, 6.
401. Ильвес Э., Сарв А. Стратиграфия и хронология озерно-болотных отложений болота Улила (Средняя Эстония). - Изв. АН Эст. ССР. Химия, геол., 1970, 19, № 2, 135-140.
402. Пинаева Н.И. Некоторые особенности формирования пород колчеданной формации северо-восточной Карелии. - В кн.: Петрография докембрия Русской платформы. Киев, 1970, 228-236.
403. Пуннинг Я.М. О погрешностях радиоуглеродного метода и о контроле достоверности полученных дат. - Изв. АН Эст. ССР. Химия, геол., 1970, 19, №3, 238-243.
404. Соботович Э.В., Гращенко С.М., Ловцюс А.В. Возраст некоторых пород Западного Прибайкалья. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 111-114. Библ. 3 назв.
405. Ступникова Н.И., Зыков С.И., Жиров К.К. Радиологический возраст пегматитовых жил Северной Карелии. - Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 4, 85-103. Библ. 48 назв.
406. Тугаринов А.И., Бибилова Е.В., Горлов Н.В. О возрастном соотношении карельской и беломорской формации. - Геохимия, 1970, № 3, 303-308. Библ. 11 назв.
407. Чеботарева Н.С. Проблемы периодизации и геохронологии позднего плейстоцена на территории северо-запада Европейской части СССР. - Изв. АН СССР, серия геогр., 1971, № 2, 154-157.
408. Шулия К. Радиоуглеродная хронология и развитие котловины озера Бебрукас Литовской ССР в голоцене. - В сб.: История озер. Вильнюс, 1970, 464-475. РЖ Геол., 1970, № 122 Г 5.
409. Gorokhov I.M., Varshavskaya E.S., Kutjavin E.P., Lobach-Zhuchenko S.B. Preliminary Rb-Sr geochronology of the North Ladoga region, Soviet Karelia. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 95-104.
410. Serebryanny L., Raikas A., Punning J.M. Fragments of the natural history of the Russian Plain during the Late Pleistocene with special reference to radiocarbon datings of fossil organic matter from the Baltic Region. - В сб.: Baltica, T. 4. Вильнюс, 1970, 351-366.
- См. также 357, 365, 367, 368.

Центральная Украина, Крым, Юг Европейской части СССР

411. Альбов С.В., Барковская М.Г. К вопросу об абсолютном возрасте некоторых молодых геологических образований и явлений в Крыму. – В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М., 1970, 238–243. Библ. 12 назв.
412. Арсланов Х.А., Ауслендер В.Г., Громова Л.И., Зубков А.И., Хомутова В.И. Палеогеографические особенности и абсолютный возраст максимальной стадии валдайского оледенения в районе Кубенского озера. – Докл. АН СССР, 195, № 6, 1395–1398. Библ. 8 назв.
413. Арсланов Х.А., Вознячук Л.Н., Величкевич Ф.Ю., Курьерова Л.В., Петров Г.С. Возраст максимальной стадии последнего оледенения на междуречье Западной Двины и Днепра. – Докл. АН СССР, 1971, 196, № 1, 161–164. Библ. 15 назв.
414. Багдасарян Г.П., Глевасская А.М., Михайлова Н.П. Об абсолютном датировании палеомагнитных зон в разрезе Выгорлат–Гутинской гряды (Закарпатье) – В сб.: Материалы VIII конференции по постоян.геомагнит. полю и палеомагнетизму, ч. 2. Киев, 1970, 30–35.
415. Белоус И.Р., Кирикилица С.И., Левенштейн М.Д., Утехин Г.М. О возрасте гидротермальной минерализации Донбасса. – Докл.АН СССР, 1970, 192, № 2, 387–390. Библ. 16 назв.
416. Білоконь В.Г., Зайдіс Б.Б., Кузнецов Ю.О., Сіденко О.Г., Скаржинський В.Г. Про вік золото-поліметалічного оруденіння Нагольного кряжу в Донбасі – Доповіді АН УРСР, 1970, Б, № 4, 299–301.
417. Бойко А.К., Круглов С.С., Кульчицкий Я.О. и др. Абсолютная геохронология главнейших комплексов Украинских Карпат. – В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 202–228, Библ. 41 назв.
418. Войткевич Г.В., Лебедев Г.И., Резников С.А. Новые данные о строении и возрасте докембрия Азовского выступа. – Докл. АН СССР, 1970, 194, № 1, 155–158. Библ. 3 назв.
419. Добровольская Т.И., Лебединский В.И., Макаров Н.Н., Юрк Ю.Ю. Геохронология Крыма по радиологическим данным. – В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 227–237. Библ. 12 назв.
420. Кітик В.Г., Смішко Р.М., Куцяба Г.В. Нові дані про абсолютний вік вереканічних порід Дніпровсько–Донецької западини. – Доповіді АН УРСР, 1970, Б, № 1, 17–20.
421. Пап А.М., Мурина Г.А., Миркина С.Л., Борковская В.М. Возраст гранитоидов Микашевичско–Житковичского подземного выступа юга БССР по свинцово-изотопным данным. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1971, № 6, 36–41. Библ. 13 назв.
422. Семененко Н.П., Тугаринов А.И., Комлев Л.В. и др. Геохронология докембрия Украины. – В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 16–24. Библ. 16 назв.
423. Шербак Н.П., Бартницкий Е.Н., Елисеева Г.Д., Котловская Ф.И., Зайдис Б.Б. Геохронология докембрия Украинского щита. – В кн.: Геохронология докембрия. М., 1970, 36–52. Библ. 15 назв.
424. Шербак Н.П., Половко Н.И., Левковская Н.Ю. Изотопный возраст акцессорных минералов нижней свиты Криворожской серии. – Геол.ж., 1969, 29, № 3, 23–32. Библ. 12 назв.
425. Шербак Н.П. Опорные изотопно-геохронологические даты докембрия западной части Украинского щита. – Геол. ж., 1970, 30, вып. 5, 127–136. Библ. 11 назв.
426. Ярош Б.І. Савченко М.А., Зайдіс Б.Б. Абсолютний вік порід донеогенового фундаменту Закарпатського прогину в районі Ужгорода. – Доповіді АН УРСР, Б, геол., геофіз., хім.та біол., 1971, № 6, 538–540. Библ. 5 назв.

Урал

427. Гарань М.И. Вопросы корреляции докембрийских, эокембрийско (вендско)–нижнекембрийских и кембрийских отложений Урала. – В сб.: Геология СССР, 12, М., 1969, 136–149.
428. Дунаев В.А., Степанов А.И., Панова М.В., Соловьев В.М., Подлесова Р.Т. Новые данные по абсолютному возрасту вулканогенных образований Ура-

- ла. - В кн.: Ежегодник. Ин-т геол. и геохим. им. А.Н. Заварицкого. 1970, Свердловск, 1971, 5-7.
429. Мальков Б.А., Силин Ю.И., Цовбун Я.М. К вопросу о возрасте диабазов в составе метаморфических толщ Тимана. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1971, № 7, 115-122. Библ. 17 назв.
430. Минкин Л. М. Метаморфизм [Урал]. - В сб.: Геология СССР. 12, М., 1969, 685-721.
431. Овчинников Л.Н., Степанов А.И., Краснобаев А.А. и др. Обзор данных по абсолютному возрасту геологических образований Урала. - В кн.: Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала. Т. I, Свердловск, 1969, 173-204.
432. Салоп Л.И., Мурина Г.А. Возраст Бердяшского плутона рапакиви и проблема геохронологических границ нижнего рифея. - Сов. геология, 1970, № 6, 16-27.
433. Тугаринов А.И., Библикова Е.В., Краснобаев А.А., Макаров В.А. Геохронология Уральского докембрия. - Геохимия, 1970, № 4, 501-509. Библ. 12 назв.
434. Фишман М.В., Юшкин Н.П., Голдин Б.А., Калинин Е.П. Основные этапы магматизма и метаморфизма в центральной зоне Полярного и Приполярного с.Урала. - Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1969, вып. 13, 7-25.
435. Фирсов Л.В., Капезинская К.Б. Абсолютный возраст метаморфических пород и некоторых хрусталеносных жил Верхне-Кожьямского района Приполярного Урала. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 2, 10-14. Библ. 8 назв.
- См. также 398.

Кавказ, Закавказье

436. Абдулаев Р.Н., Афанасьев Г.Д., Багдасарян Г.П., Рубинштейн М.М. Материалы в геохронологии Кавказа. - В кн.: Материалы XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 115-182. Библ. 46 назв.
437. Аракелянц М.М., Борсук А.М. Опыт калий-аргонового датирования миоцен-антропогенных магматических пород на примере Большого Кавказа. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 192-201. Библ. 25 назв.
438. Афанасьев Г.Д., Брандт С.Б., Гаррис М.А., Фирсов Л.В. Некоторые итоги сверочных измерений абсолютного возраста горных пород Кавказа. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций, 1970, вып. 9, 48-52. Библ. 4 назв.
439. Рубинштейн М.М., Гогитшвили В.Г., Гуниава В.Д., Насидзе Г.И., Хуцаидзе А.Л. Результаты определения абсолютного возраста некоторых рудных месторождений Грузии по продуктам околорудных изменений. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 183-191. Библ. 13 назв.
440. Сомин М.Л. Датировки абсолютного возраста кристаллических сланцев Главного Кавказского хребта аргоновым методом и их интерпретация. - Бюл. Моск. о-ва испытат. природы, отд. геол., 1969, 46, вып. 6, 48-53. Библ. 9 назв.
441. Rubinstein M. Regionale und lokale Verjüngung des Argon-Alters am Beispiel des Kaukasus. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 281-289. Библиогр.: 4 назв.

Средняя Азия. Казахстан.

Алтае-Саянская горная область

442. Амшинский Н.Н., Мариич И.В. Новые данные о возрасте гранитоидов восточной части Горного Алтая. - Бюл. науч.-техн. информ. ОНТИ ВИЭМС. Серия регион. геол. и метод. геол. картирования, 1969, № 1, 223-26.
443. Аникеева Н.Ф., Бескин С.М., Смертенко В.М. К вопросу о возрасте Байнаульского, Жамануальского и Каркалинского гранитоидных массивов в Центральном Казахстане. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 303-308. Библ. 11 назв.
444. Аскарлов Ф.А. К геохронологии магматических процессов Узбекистана. - В сб.: Гранитоидн. формации Узбекистана. Ташкент, 1970, 10-23.

445. Бабаходжаев С.М. Новые данные о возрасте гранитов Шайданского типа (Восточный Карамазар). - Докл. АН Тадж. ССР, 1969, 12, № 9, 49-52. Библ. 9 назв.
446. Баратов Р.Б., Мельниченко А.К., Дусматов В.Д. Возраст щелочных пород Рокшифо-Сабахского массива (Туркестанский хребет), определенный калий-аргоновым методом. - Докл. АН Тадж. ССР, 1970, 13, № 4, 35-37. Библ. 12 назв.
447. Баратов Р.Б., Мельниченко А.К. Некоторые данные по абсолютному возрасту у гранитоидных пород Гиссарского хребта. - Тр. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1970, 168, 64-70. Библ. 18 назв.
448. Баратов Р.Б., Дусматов В.Д., Мельниченко А.К. Первые данные о калий-аргоновом возрасте нефелиновых сиенитов Тутек-Девонасуйского массива (Алайский хребет). - Докл. АН Тадж. ССР, 1969, 12, № 12, 41-43. Библ. 8 назв.
449. Баратов Р.Б., Кутенев В.А., Мурина Г.А. и др. Новые данные о возрасте гранитоидных комплексов Восточного Каратегина (Центральный Таджикистан). - Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. и геол. хим. наук, 1969, № 3 (33), 63-71. Библ. 13 назв.
450. Богданов А.А., Соболев Р.Н., Зыков С.И. и др. Тектоника, магматизм и история геологического развития Центрального Казахстана в свете радиологических данных. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 251-281. Библ. 65 назв.
451. Волобуев М.И., Зыков С.И., Ступникова Н.И. К геохронологии Енисейско-Восточно-Саянской складчатой области. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 85-106. Библ. 18 назв.
452. Головин Е.М. Геохронология верхнекарбонového ряда интрузивных комплексов Тянь-Шаня. - В сб.: Очерки по геол. и геохимии рудн. месторожд. М., 1970, 265-276.
453. Горбов В.В., Загрузина И.А. Первые определения абсолютного возраста метаморфических пород Кольского срединного массива. - Докл. АН СССР, 1971, 197, № 5, 1131-1132.
454. Давлетов И.К., Джакшибаев Ш.А., Иванов А.И. Об абсолютном возрасте интрузивных пород Чагкальской зоны Среднего Тянь-Шаня. - В сб.: Очерки по геол. и геохимии рудн. месторожд. М., 1970, 277-281.
455. Исамухамедов И.М., Купченко П.Д. О возрасте Айлянгарского массива. - Научн. труды Ташкентск. ун-та, 1970, 372, 56-60.
456. Конников Э.Г., Волков Я.С., Хохлов П.И. К вопросу о геохронологии гранитоидных интрузий Южного Алтая. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 107-110.
457. Крылова М.Д., Яковлева С.З. Новые данные по абсолютному возрасту пород Зейского района (Амурская область). - Бюл. Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. 1970, вып. 9, 137-141. Библ. 8 назв.
458. Лисицын А.Е., Пантелеев А.И. О времени образования и глубинности скарпов и магнетитового оруденения Кокчетавской глыбы по данным абсолютного возраста. - Геохимия, 1970, № 7, 869-874. Библ. 8 назв.
459. Назьмова Г.Н., Шалаев Ю.С. О возрасте золотого оруденения Северного Казахстана. - Докл. АН СССР, 1969, 188, № 6, 1355-1356. Библ. 9 назв.
460. Ордынец Г.Е. К вопросу о возрасте углисто-кремнистых сланцев Ишимской Луки. - Бюл. Моск. о-ва испытат. природы, отд. геол., 1969, 46, вып. 6, 54-60. Библ. 14 назв.
461. Палей Л.З., Шер С. Д. Об абсолютном возрасте золотого оруденения Узбекистана. - В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, 9, М., 1970, 195-200. Библ. 10 назв.
462. Паньчев А.В. Циклы аккумуляции террас Верхнего Приобья и их возраст (по данным радиоуглеродного метода). - В сб.: Проблемы региональн. геологии и петрографии Сибири и методы геохим. и геофиз. исслед. Вып. 2, Новосибирск, 1970, 37-38.
463. Семенова Т.П. Возраст горных пород некоторых районов Казахстана по данным аргонового метода. Алма-Ата, 1969. 252 с. (М-во геологии СССР. Каз. науч.-исслед. ин-т минер. сырья).
464. Соболев Р.Н., Борщевский Ю.А., Шульга В.М. О влиянии гибрицизма на значения К-Аг возраста на примере гранитоидов Казахстана. - Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 10, 30-34. Библ. 16 назв.
465. Телешев А.Е., Федосеев Г.С. Геологическое положение и возраст субвулканических гранит-сиенитовых интрузий северо-западной части Восточного Саяна и гранитоидов Бельдынского комплекса. - Тр. ин-та геол. и геофиз. Сиб. отд. АН СССР, 1971, вып. 79, 148-168.

466. Тугаринов А.И., Бибикина Е.В., Розен О.М., Поляков А.Л. О гренвильской фазе магматизма в Северном Казахстане. - *Геохимия*, 1970, № 1, 112-116, Библ. 8 назв.
467. Филиппович И.З. Новые данные о расчленении докембрийских гранитоидов Южного Улугау (Центральный Казахстан) - Докл. АН СССР, 1971, 196, № 5, 1178-1181. Библ. 7 назв.
468. Фирсов Л.В., Панычев В.А., Орлова Л.А. Радиоуглеродные датировки герас верхнего Приобья (Предалтайская равнина). - Докл. АН СССР, 196, № 1, 180-182. Библ. 2 назв.
469. Хорева Б.Я., Искандерова А.Д., Шергина Ю.П. Возраст субстрата метаморфических серий Юго-Западного Памира по данным свинцово-изохронного метода. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 8, 40-46. Библ. 8 назв.
470. Хорошилов Л.В., Елисеева О.П., Лисицин Г.А., Иванов И.Б. Возраст и геолого-тектоническое положение главнейших интрузивных комплексов Северного Казахстана. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 282-302. Библ. 20 назв.
471. Чалов П.И., Светличная Н.А., Тузова Т.В. Результаты определения абсолютного возраста оз. Балхаш по неравновесному урану. - Докл. АН СССР, 1970, 195, № 1, 190-191. Библ. 18 назв.
472. Шнип О.А., Князев В.С., Мельниченко А.К. Абсолютный возраст пород древних толщ юга Средней Азии. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 244-250. Библ. 19 назв.
473. Шугрин Э.К., Волков Я.С., Семенова Т.П. Абсолютный возраст Саурского интрузивного комплекса в пределах хребтов Саур и Сайкен (Восточный Казахстан). - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. М., 1970, 309-314. Библ. 13 назв.
- См. также 329.

Сибирь. Забайкалье

474. Алексеенко А.В., Костенко А.И., Цюнь О.В., Черджемов Г.Х. Об абсолютном возрасте некоторых пород Канского массива. - Геол. сборн., 1969, № 12, 140-142.
475. Бочкарев В.С., Погорелов Б.С. Абсолютный возраст эффузивов туринской серии. - Тр. Зап.Сиб. н.-и. геолоразвед.нефтин-т. 1970, вып. 31, 5-13.
476. Геолого-геохронологическая характеристика докембрия регионов Восточной Сибири: Средний протерозой. - В сб.: Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Л., 1968, 85-102.
477. Геолого-геохронологическая характеристика докембрия регионов Восточной Сибири. Нижний протерозой. - В сб.: Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Л., 1968, 58-85.
478. Геолого-геохронологическая характеристика докембрия регионов Восточной Сибири. Верхний протерозой. - В сб.: Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Л., 1968, 102-118.
479. Герлинг Э.К., Искандерова А.Д., Левченко О.А., Михайлов Д.А. О возрасте мраморов желтулинской и иенгрской серий Алдана по данным уран-свинцового изохронного метода. - Докл. АН СССР, 1970, 194, № 6, 1397-1400. Библ. 4 назв.
480. Горбов В.В., Загрузина И.А. Абсолютный возраст метаморфических пород Уядинского горста. - *Кольма*, 1970, № 10, 34-35.
481. Захаров М.Н., Санин Б.П., Смирнов В.Н. Об абсолютном возрасте юрских эффузивно-интрузивных комплексов юго-восточного Забайкалья. - В кн.: Ежегодник по работам 1969 г. (АН СССР. Сиб. отд-ние, Ин-т геохим.). Иркутск, 1970, 55-59. Библ. 7 назв.
482. Кляровский В.М. Изотопный состав и возраст свинца из месторождений и рудопроявлений складчатых сооружений юго-западного обрамления Сибирской платформы. - В кн.: Исследование структурных особенностей минералов современными физико-химическими методами. Новосибирск, 1970, 124-203. Библ. 63 назв.
483. Кнорре К.Г., Николаев С.Д., Кац А.Г. К вопросу о геологической структуре и абсолютном возрасте северной части Южного обрамления Алданского шита. - Бюл. Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций, 1970, вып. 9, 104-110. Библ. 11 назв.

484. Коваль П.В., Знаменский В.Н., Смирнов В.Н. и др. Об абсолютном возрасте альбитизированных гранитов (апогранитов) Восточного Забайкалья. - Зап. Забайк. фил. Геогр. о-ва СССР, 1969, в. 35, 118-121.
485. Кондратьев А.В., Рудашевский Н.С. О возрасте оруденения Ni-Co Ховуаксинского месторождения (Тувинская АССР). - Докл. АН СССР, 1971, 196, № 6, 1418-1421. Библ. 10 назв.
486. Константини Р.М., Тананаева Г.А., Иванов И.Б. Некоторые данные об абсолютном возрасте горных пород и руд Давендинского молибденового и Ключевского золоторудного месторождений (Восточное Забайкалье). - В кн.: Новые данные по геологии рудных районов Востока СССР. М., 1969, 219-224. Библ. 15 назв.
487. Краткий обзор радиологических данных для докембрия Восточной Сибири. - В сб.: Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Л., 1968, 129-150.
488. Кренделев Ф.П., Бобров В.А. Кларковые содержания урана, тория и калия в корях выветривания кислых изверженных и метаморфических пород Енисейского кряжа. - В сб.: Геохимия и минералогия радиоактивных элементов Сибири. Новосибирск, 1970, 105-155.
489. Левковская Г.М., Кинд Н.В., Завельский Ф.С., Форова В.С. Абсолютный возраст торфяников района г. Игарка и расчленение голоцена Западной Сибири. - Бюл. Комиссии по изучению четвертичного периода, 1970, № 37, 94-101. Библ. 31 назв.
490. Левковская Г.М. Основные этапы развития озер и болот на севере Западной Сибири в голоцене. - В сб.: История озер. Вильнюс, 1970, 415-430. РЖ Геол., 1971, № 1, Г 17.
491. Левченко О.А., Михайлов Д.А., Овчинникова Г.В., Герлинг Э.К. Возраст гранитоидов западной части Алданского массива по геологическим и радиологическим данным. - Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 10, 19-29. Библ. 14 назв.
492. Мануйлова М.М., Никитина Л.П., Неелов А.Н., Михайлов Д.А. Итоги геохронологического изучения докембрия Восточной Сибири. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол.формаций. М., 1970., 72-79. Библ. 13 назв.
493. Мануйлова М.М., Кольцова Т.В. О возможности применения К-Аг метода для палеотермических и палеотектонических реконструкций (на примере Прибайкалья). - Докл. АН СССР, 1971, 197, № 5, 1140-1143. Библ. 13 назв.
494. Марков Ф.Г. Протерозойская группа [Якутская АССР]. - В сб.: Геология СССР, Т. 18, М., 1970, 80-122.
495. Ненашев Н.И. Геохронология и некоторые вопросы эволюции состава пород трапповой формации Сибирской платформы и сопредельных районов. - В сб.: Геол. и петрол. интрузивн. траппов. Сиб. платформы. М., 1970, 48-58.
496. Павленко А.С., Ильин А.В., Стрижов В.П., Быховер В.Н. Возраст интрузий Восточной Тувы и Северной Монголии. - Геотектоника, 1969, № 4, 112-118. Библ. 13 назв.
497. Семенов Н.П. Геохронология Восточно-Сибирской платформы и ее обрамления. - В кн.: Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол.формаций. М., 1970, 80-84. Библ. 9 назв.
498. Толчельников Ю.С. К характеристике абсолютного возраста второго гумусового горизонта дерново-подзолистых почв Западной Сибири. - Докл. АН СССР, 1970, 191, № 5, 1151-1152. Библ. 9 назв.
499. Фирсов Л.В. Палеогеновые базальтоиды в пониговом грабене (Анабарский массив). - Докл. АН СССР, 1970, 194, № 3, 664-666.
500. Kazakov G.A., Knorre K.I. Geochronology of the Upper precambrian of the Siberian platform. Uchur-Maja region. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 173-183.

См. также 34, 341.

Северо-Восток. Дальний Восток

501. Грушкин Г.Г., Ковальчук Т.К., Кошман М.М. Абсолютный возраст меловых эффузивных и интрузивных пород и оловянного оруденения Малого Хингана. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 2, 52-62. Библ. 5 назв.

502. Мелекесцев И.В., Абрайцева О.А., Краева Т.С. и др. Применение комплексной методики для определения возраста четвертичных вулканических образований (на примере Камчатки). - Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 10, 149-152.
503. Пантелеев А.И., Медведева Л.С. Абсолютный возраст и геохимические особенности некоторых интрузивных комплексов Кличкинского рудного района. - В кн.: Труды VIII конференции молодых науч.исслед. ВИМС. Секция геол., М., 1969, 141-151. Библ. 8 назв.
504. Пузанков Ю.М., Андрушаев Л.И. Пространственно-статистический анализ распределения общей радиоактивности горных пород Южной Камчатки. - Геол. и геофиз., 1970, № 9, 115-116.

ЗАРУБЕЖНЫЕ СТРАНЫ

Северная Европа, Скандинавия

505. Beckinsale R.D., Brooks C.K., Rex D.C. K-Ar ages for the tertiary of East Greenland. - Bull. Geol. Soc. Denmark, 1970, 20, pt. 1, 27-37.
506. Birkenmajer K., Olsson I.U. Radiocarbon dating of raised marine terraces at Hornsuna, Spitsbergen, and the problem of land uplift. - Arbok Norsk Polarinstitut, 1969 (1970), 17-43.
507. Fromm E. An estimation of errors in the Swedish varve chronology. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology, Stockholm, 1970, 163-272.
508. Gorbatschev R. K-Ar age of biotite from the Almunge alkaline intrusion. - Geol. fören. Stockholm förhandl., 1970, 92, N 4, 501-502.
509. Heier K.S., Thoresen K. Geochemistry of high grade metamorphic rocks, Lofoten-Vesteralen, North Norway. - Geochim. cosmochim. acta, 1971, 35, N 1, 89-99.
510. Mibot J., Pasteels P. The prospects of the Rb-Sr and the U-Pb methods for an advanced geochronological investigation of Southern Norway. - Norges geol. undersök., 1969, N 258, 17-26.
511. Olsson I.U., Freden C. Radiocarbon measurements from the Degerfors area, Sweden. - Geol. förening i Stockholm förhandl., 1969, 91, N 537, pt. 2, 201-207.
512. Pasteels P., Michot J., Lavreau J. Le complexe éruptif du Rogaland méridional (Norvege) singification petrogenetique des unites orinetales; arguments geochronologiques et isotopiques. - Ann. soc. géol. Belgique, 1970, 93, fasc. 3, 453-476.
513. Tauer H. The Scandinavian varve chronology and C-14 dating. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology, Stockholm, 1970, 173-196.
514. Venugopal D.V. A note on the age the Fyresdal granite, Telemark, Southern Norway. - Norsk geol. tidsskr., 1970, N 3, 257-260.
515. Welin E. Den svekofenniska orogene zonen i norre Sverige-en preliminär diskussion. - Geol. förenin. Stockholm förhandl., 1970, 92, N 543, 433-451.
516. Welin E., Lundqvist T. New Rb-Sr age data for the sub-Jontian volcanics (Data porphyries) in the los-Hamra region, Central Sweden. - Geol. fören Stockholm förhandl., 1970, 92, pt. 1, N 540, 35-39.

Центральная Европа

517. Бурчуладзе А.А. Радиоуглеродные лаборатории Великобритании. - В сб.: Тр. Всес.совещ. по пробл. "Астрофиз. явления и радиоуглерод, 1969". Тбилиси, 1970, 145-146. РЖ геол., 1971, № 5, В 181.
518. Резвой Д.П., Цюнь О.В., Чеджемов Г.Х. Об абсолютном возрасте гранитоидов массива Карконош. - Геол.сборн., 1969, № 12, 139-140. Библ. 7 назв.
519. Стойнов С. Относно възраста на Юговските гранити и гранодиорити, определена по метода на термолуминесценцията. - Списание Бълг.геол. дружество, 1969, 30, № 2, 208-214. РЖ геол., 1970, № 7, В 140.

520. *Arnold A.* On the history of the Gotthard massif (Central Alps, Switzerland). - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, **63**, N 1, 29-30.
521. *Bagdarsjan G.P., Konečny V., Vass D.* Prispevek absolutných vekov k vyvojevej schéma neogenneho vulkanizmu stredneho Slovenska. - *Geol. prace*, 1970, spr. 51.
522. *Bernard-Griffiths J., Vachette M.* Age cambrien et migmatites de l'anticlinal de Tulle (massif Central francais) et ses relations avec l'age du granite dit "tardimigmatique" de type Cornil. - *Compt. rend. Acad. sci. Paris, Ser. D*, 1970, **270**, N 7, 916-919.
523. *Bishop W.W., Dickson J.H.* Radiocarbon dates related to the Scottish late-glacial sea in the Firth-of-Clyde. - *Nature*, 1970, **227**, N 5257, 480-482.
524. *Bonhomme M.* Age des micas du granite des crêtes des Vosges. - In: *Compt. rend. 92-e Congr. nat. Soc. savantes, Strasbourg-Colmar*, 1967, Sec. Sci. T. 2, Paris, 1970, 339-340.
525. *Bonhomme M.* Complements a la geochronologie du bassin de Franceville et de son environnement. - *Ann. Fac. Sci. univ. Clermont*, 1969, N 41, 85-88.
526. *Bonhomme M., Clauer N., Cotillon P., Lucas J.* Datation rubidium-strontium de niveaux glauconieux du cretace inferieur de Haute province: mise en evidence d'une diagenese. - *Bull. Serv. Carte geol. Alsace et Lorraine*, 1969, **22**, fasc. 4, 235-247.
527. *Bordet P., Leutwein F., Sonet J., Zimmermann J.L.* Ages absolus des fomrations cristallophyliennes des Massifs des Maures et du Tanneron. - *Compt. rend. Acad. sci. Paris, ser. D*, 1970, **271**, N 13, 1067-1070.
528. *Boucarut M.* Correlations entre donnees geochronologiques et resultats geologiques a propos des formations volcaniques du Massif de l'Estrel (Var). - *Compt. rend. Acad. sci. Paris, ser. D*, 1971, **272**, N 2, 198-199.
529. *Bougnères L., Vialette G.* Un granite d'age autunien sur le flanc occidental du Sillon Houiller à Messeix (Puy-de-Dôme). - *Compt. rend. Acad. sci. Paris, ser. D*, 1970, **271**, N 7, 634-636.
530. *Boulin J., Ledent D., Pastels P.* Repères geochronologique dans les zones internes des Cordilleres bétiques au sud-ouest de la Sierra Nevada (Espagne). - *Ann. Soc. geol. Belg.*, 1969 (1970), **92**, N 3, 377-381.
531. *Brousseau R., Delibrias G., Labeyrie J., Rudel A.* Eléments de chronologie des éruptions de la chaîne des Puys. - *Bull. Soc. geol. France, ser. 7*, 1969, **11**, N 6, 770-793.
532. *Buchs A., Chessex R., Delaloye M.* Ages isotopiques U-Pb determines sur des zircons du massif du Mont-Blanc (Haute-Savoie, France). - *Compt. rend. seances soc. phys. et hist. natur. Geneve*, 1970, **5**, fasc. 2/3, 221-338.
533. *Burchart J.* The crystalline core of the Tatra mountains: a case of polymetamorphism and polytectonism. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, **63**, N 1, 53-56.
534. *Cantagrel J.M., Valizadeh M., Vialette Y.* Age des granites, granophyres et kersantites de la région de Thiers (Puy-Dôme) dans le Massif central français. - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, ser. D*, 1970, **270**, N 4, 600-603.
535. *Cantagrel J.M., Mergoill J.* Mesure, par la methode à l'argon de l'age de quelques roches volcaniques du Velay oriental (Massif Central français). - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, ser. D*, 1970, **271**, N 9, 760-763.
536. *Capdevila R., Vialette Y.* Estimation radiometrique de l'age de la deuxieme phase tectonique hercynienne en Galice Moyenne (Nord-Ouest de l'Espagne). - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, Ser. D*, 1970, **270**, N 21, 2527-2530.
537. *Civetta L., Gasparine P., Adams A.S.* Geochronology and geochemical trends of volcanic rocks from Campania, S. Italy. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, **63**, N 1, 57-58.
538. *Deleon G.* Pregled rezultata odredivanja apsolutne geoloske starosti granitoidnich stena u Jugoslaviji. - *Rad. Ist. geol.-rud. i straz. i ispit. nucl. i dr. mineral. sirov.*, 1969, **5**, N 6, 165-182.
539. *Derrou M.* Sur le Ouaternaire et le volcanisme du Massif Central francais. - *Acta geogr. lodz.*, 1970, N 24, 109-115.

540. E m b l e t o n B.J.J. Some recent Devonian palaeomagnetic data for Europe: a brief discussion. - In: Palaeogeophysics, London-New York, 1970, 171-175.
541. F i t c h F.J., M i l l e r J.A. Radioisotopic age determinations of Lake Rudolf artefact site. - Nature, 1970, 226, N 5242, 226-228.
542. F u c h s F. Eine erste C¹⁴ - Datierung für das Paudorf-Interstadial am Alpensüdrand. - Eiszeitalter und Gegenwart, 1969, 20, 68-71.
543. F u c h s G., L e u t w e i n F., Z i m m e r m a n n J.J. Etude géochronologique et géochimique des roches volcaniques du Stéphanien et Autunien du Détroit de Rodez. - Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 1970, 270, ser. D, M 20, 2415-2417.
544. G i l l o t - B a r b i e r i C., V i a l o n P., B a r b i e r i A. Le problème de l'âge des granites et des migmatites de la partie orientale du massif des Ecrins-Pelvoix (Alpes du Dauphine, France). - Compt. rend. Acad. sci. Paris, ser. D, 1970, 270, N 4, 596-599.
545. G i l o t E., M u n a u t A.V., C o t e a u x M. et all. Datation C¹⁴ et palynologie, en Belgique et dans régions voisines. - Bull. Soc. belg. géol. paleontol., hydrol., 1969, 78, fasc. 1, 21-29.
546. G o t t s t e i n O. K-Ar ages of granitic and ecinitic rocks of the Teplá anticlinorium. - Vest. Ustred. ustavu geol., 1970, 45, vis 4, 201-206.
547. G r a e s e r S., F r i e d r i c h G. Zur Frage der Altersstellung und Genese der Blei-Zinc-Vorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. - Miner. deposita, 1970, 5, N 4, 365-374.
548. G r a u e r t B. Radiometrische Altersbestimmung an Gesteinen und Mineralien der Alpen. - Beihefte zum geol. Jahrb., 1969, H.80, 199-205.
549. G y g i R.A., M c D o w e l l F.M. Potassium-argon ages of glauconites from a biochronologically dates Upper Jurassic sequence of Northern Switzerland. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 111-118.
550. H u b e r D. Dendrochronology of central Europe. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 233-235.
551. H u n z i k e r J.C. Polymetamorphism in the Monte Rosa, Western Alps. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 151-161.
552. H u n z i k e r J.C. Rb-Sr-Altersbestimmungen aus den Walliser Alpen Hellglimmer- und Gesamtgesteinsalterswete. - Eclogae geol. Helv., 1969, 62, N 2, 527-542.
553. J ä g e r E. Rb-Sr systems in different degrees of metamorphism. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 162-172.
554. J ä g e r E., K a r l F., S c h m i d e g g O. Rubidium-Strontium-Altersbestimmungen an Biotit-Muskowit-Granitgneisen (Typus Augen- und Flasergneise) aus dem nördlichen Grossvenedigerbereich (Hohle Tauern). - Tschermaks mineral. and petrogr. Mitt., 1969, 13, N 3-4, 251-272.
555. J o h n B.S., E l l i s - G r u f f y d d I.D. Weichselian stratigraphy and radiocarbon dating in South Wales. - Geol. en mijnbouw, 1970, 49, N 4, 285-295.
556. K a e m m e l T., P i l o t J., R ö s l e r H.J., S c h w a b M. Raiogeochronologische Daten vom Perm der DDR zur Gewinnung von Eichpunkten für die internationale geochronologische Skale. - Z. angew. Geol., 1970, 16, N 2, 57-63.
557. K e l l e r J. Datierung der Obsidiane und Bimstufe von Lipari. - Neues Jahrb. Geol., Paläont. Monatsh., 1970, N 2, 90-101.
558. K o s z t o l a n y i C., C o p p e n s R. Etude géochronologique de la mineralisation uranifere de la mine du Chardon (Vendée-France). - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 185-196.
559. L a m b e r t R. St. J., M y e r s J.S., W a t s o n J. An apparent age for a member of the Scourie dyke suite in Lewis, Outer Hebrides. - Scot. J. Geol., 1970, 6, N 2, 214-220.
560. L a m b e r t R. St. J., E v a n s C.R., D e a r n l e y R. Isotopic ages of dykes and pegmatitic gneiss from the Souther Islands of the Outer Hebrides. - Scot. J. Geol., 1970, 6, N 2, 208-213.
561. L a m b e r t R.J. A potassium-argon study of the margin of the Tauernfenster at Döllach, Austria. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 197-205.
562. L e g g o P.J., P i d g e o n R.T. Geochronological investigations of caledonian history in Western Ireland. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 207-212.

563. Leutwein F., Chauris L., Sonet J., Zimmermann J.L. Etudes géochronologiques et géotectoniques dans le Nord-Finistère (Massif-armoricain). - *Sci. Terre*, 1969, 14, 331-458.
564. Leutwein F. Preliminary remarks on some geochronological analyses of Irish granites and gneisses. - *Irish Natur. J.*, 1970, 16, N 10, 306-308.
565. Leutwein F., Saupé F., Sonet J., Boyux E. Première mesure géochronologique en Sierre Morena. La granodiorite de Fontanosas (province de Ciudad Real, Espagne). - *Geol. en mijnbouw*, 1970, 49, N 4, 297-304.
566. Lis E.J., Kosztolanyi Ch., Coppens R. Etude géochronologique du gisement polymétallique de Kowary (Pologne). - *Mineral deposita*, 1971, 6, N 2, 95-102.
567. McDowell F.W. Potassium-argon ages from the Ceneri Zone, Southern Swiss Alps. - *Contrib. miner. and petrol.*, 1970, 28, N 2, 165-182.
568. Martinec P., Gottstein O. Absolutní stari amifbolitu a gřfóhlské ruly, z moldanubika Západni Moravy. - *Casop. pro mineral a geol.*, 1970, 15, cis. 4, 393-395.
569. Matthews B. Age and origin of aeolian sand in the Vale of York. - *Nature*, 1970, 227, N 5264, 1234-1236.
570. Menke B. Vegetationsgeschichtliche Untersuchungen und Radiocarbon-Datierungen zur holozänen Entwicklung und der schleswigholsteinischen Westküste. - *Eiszeitalter und Gegenwart*, 1969, 20, 35-45.
571. Michot J., Deutsch S. Les ages U/Pb de zircons et le polycyclisme des gneiss de Brest et des formations encaissantes (Bretagne). - *Ann. Soc. geol. Belgique*, 1969, 92, 263-269.
572. Michot J., Deutsch S. U/Pb ages and polycyclisms of the gneiss de Brest and the adjacent formation (Britany). - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 215-227.
573. Mójski J.E. The stratigraphy of the last glaciation in the territory of Poland. - *Geogr. pol.*, 1969, N 17, 73-91.
574. Neustupny E. Radiocarbon chronology of central Europe from c.6450 B.P. to c.3750 B.P. - In: *Radiocarbon variations and absolute chronology*. Stockholm, 1970, 105-108.
575. Niekerk C.B., Burger A.J. A note on the minimum age of the acid lava of the Onverwacht series of the Swaziland system. - *Trans. Geol. Soc. South Africa*, 1969, 72, pt. 1, 9-21.
576. Odín G.S., Bodelle J., Lay C., Pomerol C. Geochronologie de niveaux glauconieux paléogènes d'Allemagne du Nord (méthode potassium-argon). Résultats préliminaires. - *Compt. rend. soc. geol. France*, 1970, fasc. 6, 220-221.
577. Odín G.S., Curry D., Bodelle J., Lay C., Pomerol C. Geochronologie de niveaux glauconieux tertiaires des bassins de Londres et du Hampshire (méthode potassium-argon). - *Compt. rend. Soc. geol. France*, 1969 (1970), N 8, 309-310. Discuss., 310.
578. Pankhurst R.J. The geochronology of the basic igneous complexes. - *Scot. J. Geol.*, 1970, 6, N 1, 83-107.
579. Park R.G. Observations on Lewisian chronology. - *Scot. J. Geol.*, 1970, 6, N 4, 379-399.
580. Pastels P. Uranium-lead radioactive ages of monazite and zircon from the Vire-Carolles granite (Normandy). A case of zircon-monzite discrepancy. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 231-237.
581. Pidgion R.T. Zircon U-Pb ages from the Galway granite and the Dalradian, Connemara, Ireland. - *Scott. J. Geol.*, 1969, 5, N 4, 375-392.
582. Priem H.N.A., Boelrijk N.A.J.M., Verschure R.H., et al. Dating events of acid plutonism through the Paleozoic of the Western Iberian Peninsula. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 255-274.
583. Riezebos P.A., Saar A. Een dwarsdoorsnede door de mariene holocene afzettingen tussen Vijfhuizen en Vinkeveen. - *Meded. Rijks geol. dienst. Nieuwe ser.*, 1969, N 20, 85-92.
584. Rodriguez G. Grotte de Camprafaud (Hérault). Datations au C 14. - *Bull. Soc. prehist. franç.*, 1970, 67, N 7, 210-211.
585. Roques M., Vachette M. Ages au strontium sur roches totales des migmatites de la zone axiale de la Montagne Noire et du massif de granite du Mendic (massif Central français). - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, ser. D*, 1970, 270, N 2, 275-278.

586. Roubault M., Bordet P., Leutwein F., Sonet J., Zimmermann J.L. Ages absolus des formations crystallophylliennes des massifs des Maures et du Tanneron. - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, ser. D*, 1970, 271, N 13, 1067-1070.
587. Roubault M., Bordet P., Leutwein F., Sonet J., Zimmermann J.L. Ages absolus des formations volcaniques du Tanneron-Esterel (Var). - *Compt. rend. Acad. Sci., Paris, ser. D*, 1970, 271, N 14, 1157-1160.
588. Schoell M. K/Ar and Rb/Sr age determinations on minerals and total rocks of the Harz-Mountains (Germany). - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 299.
589. Sherraton J.W. The origin of the Lewisian gneisses of north-west Scotland, with particular reference to the Drumgeb areas, Sutherland. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 4, 301-310.
590. Soroiu M., Papescu Gh., Kasper M., Dimitrescu R. Contributions preliminaires à la geochronologie des massifs cristallins des Monts Apuseni. - *An. Sti. Univ. Iasi*, 1969, sec. 2b, N 12, 25-33.
591. Soroiu M., Popescu G., Gherasina, oth. K-Ar dating by neutron activation of some ingeous and metamorphic rocks from the southern branch of the Romanian Carpathians. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 323-334.
592. Stevenson I.P., Harrison R.K., Snelling N.J. Potassiumargon determination of the Waterswalows Sill, Buxton, Derbyshire. - *Proc. Yorkshire Geol. Soc.*, 1970, 37, pt. 4, 445-447.
593. Sutton J., Watson J. The Alderney Sandstone in relation to the ending of plutonism in the Channel Islands. - *Proc. Geol. Assoc.*, 1970, 81, N 3, 577-584.
594. Vass D., Badgadarjan G.P., Konečny V. Absolute veku niektorych stupnov muocenu zapadnych Karpat. - *Geol. prace*, 1970, spr. 51, 71-97.
595. Vidal P., Cogné J., Bonhomme M. Premiers résultats géochronologiques concernant l'évolution structurale en Bretagne meridionale: le nappe cristallophylline de Champocéaux dans le cadre des orogènes cadomien et hercynien. - *Compt. rend. Acad. sci. Paris, ser. D*, 1970, 271, N 20, 1737-1740.
596. Wendt I., Lenz H., Harre W., Schoell M. Total rock and mineral ages of granites from the Southern Schwarzwald, Germany. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 365-370.

См. также 61, 160, 165, 212, 274, 275, 289, 290.

Зарубежная Азия. Зарубежный Восток

597. Исидзака Кёити. U-Th-Pb возраста цирконов из метаморфической серии Рёке, район Кинки. - *J. Japan. Assoc. Miner., Petrol. and Econ. Geol.*, 1969, 62, N 3, 191-197.
598. Канэока И., Одзима М. О радиометрическом возрасте вулканических пород Японии. - *Bull. Volcanol. soc. Japan.*, 1970, 15, N 1, 10-21.
599. Лазько Е.М., Лавренко Е.И., Цюнь О.В., Чеджемов Г.Х. Новые данные об абсолютном возрасте и соотношениях некоторых докембрийских комплексов Южной Индии. - *Бюлл. Комиссии по опр. абс.возр. геол.формаций*, 1970, вып.9, 53-61. Библ.10 назв.
600. Уэда И., Аоки К. K-Ag датирование по лунному камню из риолита, префектура Тойяма, центральная часть Хонсю. - *J. Japan. Assoc. Miner., Petrol. and Econ. Geol.*, 1970, 63, N 1, 28-29.
601. Уэда И., Ямаока К., Онуки Х. Определение K-Ag методом возраста вмещающих пород рудника Таро, префектура Ивате. Специально о происхождении рудных залежей. - *J. Japan. Assoc. Miner., Petrol. and Econ. Geol.*, 1970, 63, N 6, 259-265.
602. Blaise J., Bordet P., Lang J., Lapparent A. de, Leutwein F., Sonet J. Mesures geochronologiques de quelques roches cristallines d'Afghanistan central. - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, ser. D*, 1970, 270, N 23, 2772-2775.

603. B r a i d w o o d R.J. Prehistory into history in the Near East. In: Radiocarbon variations and absolute chronology Stockholm, 1970, 81-91.
604. C r a w f o r d A.R., C o m p s t o n W. The age of the Vindhyan system of peninsular India. - Quart. J. Geol. Soc. London, 1970, N 499, 125, pt. 3, 351-371.
605. C r a w f o r d A.R. India, Ceylon and Pakistan: new age data and comparisons with Australia. - Nature, 1969, 223, N 5204, 380-384.
606. C r a w f o r d A.R., O l i v e r R.L. The Precambrian geochronology of Ceylon. - Spec.Publ. Geol. Soc. Austral., 1969, N 2, 283-306.
607. C r a w f o r d A.R. The Precambrian geochronology of Rajasthan and Bundelkhand, northern India. - Canad. J. Earth Sci., 1970, 7, N 1, 91-110.
608. H a y a s e I., N o h d a S. Geochronology on the "Oldest Rock" of Japan. - Geochim. J., 1969, 3, N 1, 45-52.
609. K a n e o k a I., I s s h i k i N., Z a s h u S. K-Ar ages of the Izu-Bonin Islands. - Geochim. J., 1970, N 2, 53-60.
610. K a n e o k a I., S u z u k i M. K-Ar and fission track ages of some obsidians from Japan. - J.Geol. Soc. Japan, 1970, 76, N 6, 309-313.
611. K o n i s h i K., S c h l a n g e r S.O., O m u r a A. Noetectonic rates in the Central Ryukyu Islands derived from Th²³⁰ coral ages. - Marine geol., 1970, 9, N 4, 225-240.
612. K y o i c h i I s h i z a k a, U-Th-Pb ages of zircon from the Ryoke metamorphic terrain, Kinki district. - J. Japan assoc. Miner., Petrol. and Econom. Geol., 1969, 62, N 3, 191-197.
613. L a s s e r r e M., C h e y m o l J., P e t o t J., S a u r i n E d. Geologie, chimie et geochronologie du granite de Tasal (Cambodge occidental). Précisions apportées par la méthode au strontium sur l'âge du massif et sur celui de son environnement. - Bull. Bur. rech. geol. et minieres. Sect. 4, 1970, N 4, 5-13.
614. M c D o u g a l l I., M c E l h i n n y M.W. The Rajmahal Traps of India. - K-Ar ages and palaeomagnetism. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 9, N 4, 371-378.
615. M e h t a P.P., N a g p a u l K.K. Fission track ages of some Indian apatites. - Indian J. pure and appl. phys., 1970, 8, N 7, 397-400.
616. N a g a t a T., O x i m a M., K a n e o k a I. Reversals of the geomagnetic field derived from dated Japanese rocks. - In: Palaeogeophysics. London-New York, 1970, 127-131.
617. N o z a w a T. Isotopic ages of Late Cretaceous acid rocks in Japanese Islands: Summary and notes in 1970. - J. Geol. Soc. Japan, 1970, 76, N 10, 493-518.
618. N o z a w a T. Radiometric ages of granitic rocks in Outer Zone of Southwest Japan and its extension; 1968 summary and north-shift hypothesis of igneous activity. - J.Geol. Soc. Japan, 1968, 74, N 9, 485-478.
619. O z i m a M., U e n o M., S h i m i z y N., K u n o H. Rb-Sr and K-Ar isotopic investigations of the Sidara granodiorites and the associated Ryoke metamorphic belt, central Japan. - Japan. J. geol., geogr., 1967, 38, N 2/4, 159-162.
620. P i c h a m u t h u C.S. Charnockite-Peninsular gneiss relationship in Mysore state. - Curr. Sci. (India), 1970, 39, N 17, 383-386.
621. S e n S. Some problems of Precambrian of the Central and Southern Aravalli Range, Rajasthan. - J. Geol. Soc. India, 1970, 11, N 3, 217-231.
622. S h i b a t a K., I g i S. K-Ar ages of muscovite from the muscovite-quartz schist of the Sangun metamorphic terrain in the Tari district, Tottori Prefecture, Japan. - Bull. Geol. surv. Japan, 1969, 20, N 10, 707-709.
623. S h i b a t a K., N o z a w a T. Rb-Sr geochronology of the Hida metamorphic belt, Japan. - Canad. J. Earth Sci., 1970, 7, N 6, 1383-1401.
624. S u z u k i M., Y a m a n o i T. Fission track dating of the Uonuma group. - J.Geol. Soc. Japan, 1970, 76, N 6, 317-318.
625. U e d a I., Y a m a o k a K., O n u k i H. K-Ar dating on the host rocks of the Taro mine, Iwate Prefecture—specially on the origin of ore deposits. - J. Japan. Assoc. Miner., Petrol. econ. Geol., 1970, 63, N 6, 259-265.

626. U e n o N., O z i m a M., O n o A. Geochronology of the Ryoke metamorphism Rb-Sr, K-Ar isotopic investigations of the metamorphic rocks in the Ryoke metamorphic belt. - *Geochim. J.*, 1969, 3, N 1, 35-44.
627. V e n k a t a s u b r a m a n i a n V.S., I y e r S.S., P a l S. Studies of the Rb-Sr geochronology of the Precambrian formations of Mysore State, India. - *Amer. J. Sci.*, 1971, 270, N 1, 43-53.
628. W e l l m a n P., M c E l h i n n y M.W. K-Ar age of the Deccan Traps, India. - *Nature*, 1970, 227, N 5258, 595-596.
629. Y a m a g u c h i M., Y a n a g i T. Geochronology of some metamorphic rocks in Japan. - *Eclogae geol. Helv.*, 1970, 63, N 1, 371-388.
630. Y a n a g i T., Y a m a g u c h i M. Ages of some Precambrian metamorphic rocks in North China. - *Mem. fac. Sci. Kyushu univ. Ser. D., geol.*, 1970, 20, N 2, 177-189.
- См. также 256, 298.

Африка

631. Божко Н.А., Казаков Г.А., Трофимов Д.М., Кнорре К.Г., Гатинский Ю.А. Новые определения абсолютного возраста глауконитов Западной Африки. - *Докл. АН СССР*, 1971, 198, № 6, 1401-1402. Библи. 10 назв.
632. Трофимов В.С. Новые данные о возрасте кимберлита трубки Премьер (Южная Африка). - *Сов. геол.*, 1970, № 9, 160-163.
633. Тугаринов А.И., Кнорре К.Г., Мельников Г.Л., Прокофьева Л.Н. О некоторых вопросах геохронологии Западной Африки. - В кн.: *Труды XV сессии Комиссии по опр. абс. возр. геол. формаций. М.*, 1970, 377-383.
634. A l l s o p p H.L., F e r g u s o n J. Measurements relating to the genesis of the Tsumeb pipe, South West Africa. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 5, 448-453.
635. C a b y r. Une nouvelle interpretation structurale et chronologique des séieires à facies "suggarien" et á "facies pharusien" dans l'Ahaggar. - *Ann. Fac. sci. Univ. Clermont. Geol., mineral.*, 1969, N 41, fasc. 19,5.
636. C a h e n L., D e l a h l J., D e u t s c h S., G r ö g l e r N., P a s t e l s P. The age of the Roan Antelope and Mufulira granites (copperbelt of Zambia). - *Ann. Mus. roy. Afr. cent. Sci. geol.*, 1970, N 65, 15-37.
637. C a h e n L. Les datations radiometrique appliquees aux chaines du Proterozoique superieur en Afrique, avec une introduction sur l'agencement de ces chaines auçous du Craton Congolais. - *Ann. Fac. sci. Univ. Clermont*, 1969, N 4, 62-65.
638. C a h e n L. Etat actuel de la géochronologie du Katangien. - *Ann. Mus. roy. Afr. cent. Sci. geol.*, 1970, N 65, 7-14.
639. C a h e n L., D e l a h l J., L e d e n t D. On the age and petrogenesis of the microcline-bearing, pegmatites veins at Roan Antelope and at Musoshi (Copperbelt of Zambia and S-E Katanga). - *Ann. Mus. roy. Afr. cent. Sci. geol.*, 1970, N 65, 43-61.
640. C h a r l o t R., C h o u b e r t G., F a u r e - M u t e r A. Le Précambrien de l'Anti-Atlas. Aperçu géologique et géochronologique. - *Ann. Fac. sci. Univ. Clermont. Geol., mineral.*, 1969, N 41, fasc. 19, 89-90.
641. C o x K.G., G a s s I.G., M a l l i c k D.I.J. The peralkaline volcanic suite of Aden und Little Aden, South Arabia. - *J. Petrol.*, 1970, 11, N 3, 433-462.
642. D e l b o s L. Sur l'age de quelques mineralisations de Madagascar. *Ann. Fac. Sci. univ. Clermont*, 1969, N 41, 19-21.
643. F i t c h e s W.R. A part of the Ubendian Orogenic belt in Northern Malawi and Zambia. - *Geol. Rdsch.*, 1970, 59, N 2, 444-458.
644. G r a n t N.K. Geochronology of Precambrian basement rocks from Ibadan, Southern Nigeria. - *Earth and Planet Sci. Letters*, 1970, 10, N 1, 29-38.
645. G r a n t N.K., R e x D.C., B u r k e K.C., F r e e t h S.J. The geological sequence and geochronology of old basement rocks from Ibadan, Nigeria. - *Ann. Fac. sci. Univ. Clermont. Geol., Mineral.*, 1969, N 41, fasc. 19, 84.
646. G r é b é n a r t D. Datations par le C^{14} dans le Capsien typique d'Algerie. - *Bull. Soc. prehist. franc.*, 1970, 67, N 7, 209.

647. G r o m m e C.S., H a y R.L. Geomagnetic polarity epochs: age and duration of the Olduvai normal polarity event. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 10, N 2, 179-185.
648. H a r g r a v e s R.B. Sedimentologic evidence of strong tidal currents in the Early Proterozoic. - In: *Palaeogeophysics*. London-New York, 1970, 471-478.
649. H e i n z e l i n J. de. Le groupe de l'Omo et l'âge du pleistocène. - *Bull. Soc. belge géol., paléontol. et hydrog.*, 1969, 78, N 1, 1-5.
650. K a r p o f f R., L a s s e r r e M. Détermination par la méthode au strontium de l'âge de la biotite d'un granite de l'Adrar des Iforas (Sahara). - *Compt. rend. Soc. géol. France*, 1969 (1970), N 8, 269-297.
651. K r ö n e r A. The correlation of the precape sediments in the Vanrhynsdorp region, Cape Province. - *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, 1969, 72, N 3, 127-150.
652. L a l o u C., N g y u e n H.V., F a u r e H., M o r e i r a L. Datation par la méthode uranium-thorium des hauts niveaux de coraux de la dépression de l'Afar (Éthiopie). - *Rev. géogr. phys. et géol. dynam.*, 1970, 12, N 1, 3-8.
653. L a s s e r r e M. Cameroun: examen des résultats géochronologiques obtenus depuis 1967. - *Ann. Fac. sci. univ. Clermont*, 1969, N 41, 29-31.
654. L a s s e r e M., L a m e y r e J., B u f f i e r e J.M. Données géochronologiques sur l'axe précambrien Yetti-Eglab en Algérie et en Mauritanie du Nord. - *Bull. Bur. rech. géol. et miner.*, 1970, N 2, 5-15.
655. L a s s e r r e M., L a m e y r e J. Données stratigraphiques et géochronologiques sur le dorsale précambrienne du pays Reguibat (Mauritanie du Nord, Algérie). - *Ann. Fac. sci. Univ. Clermont. Geol., mineral.*, 1969, N 41, fasc. 19, 48-49.
656. L a y C., R e i c h e l t R. Sur l'âge et la signification des intrusions de dolérites tholeitiques dans le bassin de Taoudenni (Afrique Occidentale). - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, ser. D*, 1971, 272, N 3, 374-376.
657. L e d e n t D., D e l h a l J., T r i n q u a r d R. Ages par la méthode Pb/U de granites "éburnées" de Haute-Volta, comparaison avec résultats obtenus par la méthode Sr/Rb sur roches totales et sur biotites. - *Ann. soc. géol. Belgique*, 1969, 92, fasc. 2, 285-292.
658. L e l u b r e M. Chronologie du Précambrien au Sahara central. - *Spec. Paper Geol. Assoc. Canada*, 1969, N 5, 27-32.
659. M i c h a e l H.N., R a l p h E.K. Correction factors applied to Egyptian radiocarbon dates from the era before Christ. - In: *Radiocarbon variations and absolute chronology*. Stockholm, 1970, 109-120.
660. M o u r e r C., M o u r e r R., T h o m m e r e t Y. Premières datations absolues de l'habitat préhistorique de la grotte de Laang Spean, province de Battambang (Cambodge). - *Compt. rend. Acad. Sci. Paris, ser. D*, 1970, 270, N 3, 471-473.
661. N i e k e r k C.B., B u r g e r A.J. Lead isotopic data relating to the age of the Dominion Reef lava. - *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, 1969, 72, pt. 2, 37-45.
662. P a p o n A., R o q u e s M., V a c h e t t e M. Géologie et géochronologie dans le Sud-Ouest de la Côte D'Ivoire. - *Ann. Fac. Sci. univ. Clermont. Geol. mineral.*, 1969, N 41, 50-52.
663. R o u b e t C., T a z i e f f H., N g u y e n N.V. and oth. Age des calcaires coralliens pléistocène et néotectonique de l'Afar (Mer rouge, Éthiopie). - *Ann. Fac. Sci. univ. Clermont. Geol., mineral.*, 1969, N 41, fasc. 19, 17-18.
664. S ä v e - S ö d e r b e r g h T., O l s s o n I.U. C^{14} dating and Egyptian chronology. - In: *Radiocarbon variations and absolute chronology*. Stockholm, 1970, 35-55.
665. S h a c k l e t o n R.M. On the origin of some African granites. - *Proc. geol. Assoc.*, London, 1970, 81, N 3, 549-559.
666. S h i m r o n A.E., Z w a r t H.J. The occurrence of low pressure metamorphism in the Precambrian of the Middle-East and North East Africa. - *Geol. en mijnbouw*, 1970, 49, N 5, 369-373.
667. S p o o n e r C.M., B e r r a n g e J.P., F a i b a i r n H.W. Rb-Sr whole-rock age of the Kanuku complex, Guyana. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1971, 82, N 1, 207-210.
668. T e m p i e r P., L e m o i n e S. Données sur quelques dolérites du sud-est de la Côte d'Ivoire et leurs rapports avec un granite alcalin. - *Bull. Soc. géol. France*, 1969 (1970), 11, N 5, 704-709.

669. V a c h e t t e M., R a z a f i n i p a r a n y A., R o q u e s M. Ages au strontium de 2700 millions d'annees et de 1000 millions d'annees, pour deux massifs charnockitiques de Madagascar. - Compt. rend. Acad. sci. Paris, ser. D, 1969, 269, N 16, 1471-1473.
670. V a i l J.R., D o d s o n M.H. Geochronology of Rhodesia. - Trans. Geol. Soc. South Africa, 1969, 72, pt. 3 79-113.
671. V e e h H.H., G i e g e n g a c k R. Uranium-series ages of corals from the Red Sea. - Nature, 1970, 226, N 5241, 155-156.
672. V e r n o n - C h a m b e r l a i n V.E., S n e l l i n g N.J. Age end isotope studies on the arena granites of S.W. Uganda. - Ann.Fac. Sci. Univ. Clermont. Geol., mineral., 1969, N 41, fasc. 19, 82-83.
673. W e n d o r f F., S a i d R., S c h i l d R. Egyptian prehistory: some new concepts. - Science, 1970, 169, N 3951, 1161-1171.
674. W e n d o r f F., S c h i l d R., S a i d R. Problems of dating the Late Paleolithic age in Egypt. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970.
См. также 179, 199, 280, 314

США

675. A n d r e w s J.T. Present and postglacial rates of uplift for glaciated Northern and Eastern North American derived from postglacial uplift curves. - Canad. J. Earth Sci., 1970, 7, N 2, pt. 2, 703-715.
676. A r m s t r o n g R.L., S t u m p E. Additional K-Ar dates, White Mountain magma series, New England. - Amer. J. Sci., 1971, 270, N 5, 331-333.
677. A r m s t r o n g R.L. Geochronology of Tertiary igneous rocks, eastern Basin and Range Province, western Utah, eastern Nevada, and vicinity, U.S.A. - Geochim. et cosmochim. acta, 1970, 34, N 2, 203-232.
678. A r m s t o n g R. K-Ar dating of laccolithic centers of the Colorado Plateau and vicinity. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 10, 2081-2086.
679. A r m s t r o n g R.L., B e s a n c o n J. A Triassic time scale dilemma; K-Ar dating of upper triassic mafic igneous rocks, Eastern U.S.A. and Canada and post-upper Triassic plutons, Western Idaho, U.S.A. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 15-28.
680. B a n d y O.L., I n g l e J.C. Neogene planctonic events and radiometric scale, California. - Spec. Paper Geol. Soc. America, 1970, N 124, 131-172.
681. B e h r e n s E.W., F r i s h m a n S.A. Stable carbon isotopes in blue-green algal mats. - J. Geol., 1971, pt. 1, 94-100.
682. B e r g h H.W. Paleomagnetism of the Stillwater Complex, Montana. - In: Palaeogeophysics, London-New York, 1970, 143-158.
683. B o n d T.A. Radiocarbon dates of peat from Okefenokee Swamp, Georgia. - Southeast Geol., 1970, 11, N 3, 199-201.
684. B r o o k i n s D.G., V o s s J.D. Age dating of muscovites from Pennsylvanian sandstones near Wamego, Kansas. - Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1970, 54, N 2, 353-356.
685. B r o o k i n s D.G., S p o o n e r C.M. The isotopic ages of the Oak Point and Stonington granites, Eastern Penobscot Bay, Maine. - J.Geol., 1970, 78, N 5, 570-576.
686. B r o o k i n s D.G. Possible age of crystallization of pyrope from the Stockdale kimberlite, Kansas, U.S.A. - Geochim. J., 1969, 3, N 2, 135-140.
687. B r o o k i n s D.C., C h a u d h u r i S., D u l e k o z E. Rb-Sr age of Eskridge Shale (Lower Permian), Eastern Kansas. - Sediment. Geol., 1970, 4, N 2, 103-115.
688. C a r p e n t e r H.C. Metamorphic history of the Blue ridge province of Tennessee and North Carolina. - Bull. Geol. Soc. America, 1970, 81, N 3, 749-762.
689. C h a u d h u r i S., B r o o k i n s D.C. The Rb-Sr whole-rock age of the Stearns Shale (Lower Permian), Eastern Kansas, before and after acid leaching experiments. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 12, 2605-2610.
690. Common lead ages of Utah mineralization. - Bull. Utah Geol. and Minor. Surv., 1970, 81, 39.

691. D a m o n P.E., L o n g A., G r e y D.C. Arizona radiocarbon dates for dendrochronologically dated samples. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 615-618.
692. D a s c h E.J., A r m s t r o n g R.L., C l a b a u g h S.K. Age of Rim Rock dike swarm, Trans-Pecos, Texas. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 9, 1819-1824.
693. D e n i s o n R.E., H e t h e r i n g t o n E.A. jr., O t t o J.B. Age of basement Oklahoma. - Oklahoma Geol. Notes, 1969, 29, N 5, 120-128.
694. D o e B.R., P e a r s o n R.C. U-Th-Pb chronology of zircons from the St-Kevin Granite, Northern Sawatch Range, Colorado. Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 12, 2495-2502.
695. E a s t e r b r o o k D.J. Pleistocene chronology of the Puget Lowland and San Juan Islands, Washington. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 11, 2273-2286.
696. E v e r n d e n J.F., K i s t e n P.W. Chronology of emplacement of Mesozoic batholithic complexes in California and Western Nevada. - Prof. Paper U.S. Geol. Surv., 1970, N 623, 42 p.
697. F a i r b a i r n H.W., H u r l e y P.M. Northern Appalachian geochronology as a model for interpreting ages in older orogens. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 83-90.
698. F e r g u s o n C.W. Dendrochronology of bristlecone pine, *Pinus aristata* establishment of a 7484-year chronology in the White Mountains of eastern-central California, U.S.A. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 237-259.
699. F l e c k R.J. Age and tectonic significance of volcanic rocks Death Valley area, California. - Bull. Geol. Soc. America, 1970, 81, N 9, 2807-2816.
700. F o l a n d K.A., Q u i n n A.W., G i l e t t i B.J. K-Ar and Rb-Sr Jurassic and Cretaceous ages for intrusives of the White Mountain magma series, Northern New England. - Amer. J. Sci., 1971, 270, N 5, 321-330.
701. F o l i n s b e e R.E., B a a d s g a a r d H., C u m m i n g G.L. Geochronology of the Cretaceous-tertiary boundary of the Western Plains of North America. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 91.
702. F o r m a n J.A. Age of the Catalina pluton, California. - Spec. Paper Geol. Soc. America, 1970, N 124, 37-45.
703. F u l l a g a r P.D., B o t t i n o M.L. Sulfide mineralization and rubidium-strontium geochronology at Ore Knob, North Carolina, and Ducktown, Tennessee. - Econ. Geol., 1970, 65, N 5, 541-550.
704. G i b b R.A. Origin of the great arc of Eastern Hudson Bay: A Precambrian continental drift reconstruction. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 10, N 3, 365-371.
705. G r o v e D.B., R u b i d M., H a n s h a w B.V., B o e t e m W.A. Carbon-14 dates of ground water from a Paleozoic carbonate aquifer south-central Nevada. - Prof. Paper, U.S. Geol. Surv., 1969, N 650-C, 215-218.
706. H a n s e n R.O., B e g g E.L. Age of quaternary sediments and soils in the Sacramento area, California by iranium and actinum series dating of vertebrate fossils. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 8, N 6, 411-419.
707. H a s h a d A.H., D a m o n P., W h e l a n J.A. Precambrian geochronology of the central Wasatch Mountains. - Bull. Utah Geol. and Miner. Surv., 1970, 81, 15-17.
708. H o d g e C.E. Whole-rock Rb-Sr age of the Pikes Peak batholith, Colorado. - Prof. Paper, U.S. Geol. Surv., 1970, N 700-B, 86-89.
709. H e w e t t D.F., S t o n e J., S t i e f f L.R. The ages of three uranium minerals Mojave Desert, California. - Prof. Paper U.S. Geol. Surv., 1969, N 650-B, 84-88.
710. H i c k l i n g N.L., P h a i r G., M o o r e R., R o s e H.J. Boulder Creek batholith, Colorado. Part I: Allanite and its bearing upon age patterns. - Bull. Geol. Soc. America, 1970, 81, N 6, 1937-1994.
711. H u r l e y P.M. Distribution of age provinces in Laurasia. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 8, N 3, 189-196.
712. J o h n s o n F., W i l l i s E.H. Reconciliation of radiocarbon and sidereal years in Meso-American chronology. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 93-104.

713. I z e t t G.A., D e n s o n N.N., O b a r a d o v i c h J.D. K-Ar age of the lower part of the Browns Park Formation, north-western Colorado. - Profess. Paper U.S. Geol. Surv., 1970, N 700-C, 150-152.
714. K n o x A.S., G l a c i a l age marsch, Lafayette Park, Washington. - Science, 1969, 165, N 3895, 47-48.
715. L a u g h l i n A.W., L o w e r i n g T.S., M a u g e r R.L. Age of some tertiary igneous rocks from the East Tintic district, Utah. - Econ. geol., 1969, 64, N 8, 915-918.
716. L a u g h l i n A.W., R e h r i g W.A., M a u y e r R.L. K-Ar chronology and sulfur and strontium isotope ratios at the Questa mine, New Mexico. - Econ. geol., 1969, 64, N 8, 903-909.
717. L o n g L.E. Whole-rock Rb-Sr age of the Yonkers gneiss, Manhattan Prong. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 10, 2087-2090.
718. M c D o w e l l F.W., K u l p J.L. Potassium-argon dating of the Idaho Batholith. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 11, 2379-2382.
719. M c K e e E.H., S i l b e r m a n M.L. Geochronology of tertiary igneous rocks in Central Nevada. - Bull. Geol. Soc. America, 1970, 81, N 8, 2117-2328.
720. M a r v i n R.F., B y e r s F.M., M e h n e r t H.H., O r k i l d P.P., S t e r n T.W. Radiometric ages and stratigraphic sequences of volcanic and plutonic rocks, Southern Nye and Western Lincoln Counties, Nevada. - Bull. Geol. Soc. America, 1970, 81, N 9, 2657-2676.
721. M e n z e r F.J., jr. Geochronologic study of granitic rocks from the Okanogan Range, north-central Washington. - Bull. Geol. Soc. America, 1970, 81, N 2, 573-578.
722. M i l t o n C., G r a s t y R. "Basement" rocks of Florida and Georgia. - Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1969, 53, N 12, 2483-2493.
723. M o s e D. The age of the Hatton Tuff of the Ouachite Mountains, Southeastern Oklahoma. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 11, 2375-2378.
724. M u e l l e r P.A. TiO₂ and K-Ar age: a covariation in the mafic rocks of the Southern Beartooth Mountains of Montana and Wyoming. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 9, N 5, 427-430.
725. N a e s e r C.W., M c K e e E.H. Fission-track and K-Ar ages of tertiary ash-flow tuffs, North-Central Nevada. - Bull. Geol. Soc. America, 1970, 81, N 11, 3375-3383.
726. N a y l o r R. Radiometric dating of Pennine-type nappes in the northern Appalachians. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 230.
727. N a y l o r R.S., S t e i g e r R.H., W a s s e r b u r g G.J. U-Th-Pb and Rb-Sr systematics in 2700 x 10⁶ - year old plutons from the Southern Wind River Range, Wyoming. - Geochim. cosmochim. acta, 1970, 34, N 11, 1133-1159.
728. O s m o n d J.K., M a y J.P., T a n n e r W.P. Age of Cape Kennedy barrier and lagoon complex. - J. Geophys. Res., 1970, 75, N 2, 469-479.
729. P e t e r m a n Z.F., D o e B.R., P r o s t k a H.J. Lead and strontium isotopes in rocks of Absaroka Volcanic Field, Wyoming. - Contribs. Mineral and Petrol., 1970, 27, N 2, 121-130.
730. R a l p h E.K., M i c h a e l H.N. MASCA radiocarbon dates for sequoia and bristlecone pine samples. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 619-623.
731. R a n k i n D.W., S t e r n T.W., R e e d J.C., N e w e l l M.F. Zircon ages of felsic rocks in the Upper Precambrian of the Blue Ridge, Appalachian Mountains. - Science, 1969, 166, N 3906, 741-744.
732. R e e d J.C., jr., M a r v i n R.F., M a n g u m J.H. K-Ar ages of lamprophyre dikes near Great Falls, Maryland-Virginia. - Profess. Paper, U.S. Geol. Surv., 1970, N 700-C, 145-148.
733. S i l b e r m a n M.L., A s h e y R.P. Age of ore deposition at Goldfield, Nevada, from potassium-argon dating of alunite. - Econ. geol., 1970, 65, N 3, 353-354.
734. S i l v e r L.T. A geochronologic investigation of the anorthosite complex, Adirondack Mountains, New York. - Mem. N.Y. State Mus. Sci. Serv., 1969, 18, 233-251.
735. S p a l l H. Precambrian apparent polar wandering evidence from North America. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 10, N 2, 273-280.

736. Szabo B.J., Rosholt J.N. Uranium-series dating of Pleistocene molluscan shells from Southern California. - An open system model. - *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, N 12, 3253-3254.
737. Valentine J.W., Veen H.H. Radiometric ages of Pleistocene terraces from San Nicolas Island, California. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1969, 80, N 7, 1415-1418.
738. Whelan J.A. Radioactive and isotopic age determinations of Utah rocks. - *Bull. Utah Geol. and Miner. Surv.*, 1970, 81, 9-12.
739. Wynne-Ewards H.R., Hasa Zia-ul. Intersecting orogenic belts across the South Atlantic. - *Amer. J. Sci.*, 1970, 268, N 4, 289-308.
740. Yeats R.S., McLaughlin W.A. Potassium-argon mineral age of an ash bed in the Pico Formation, Ventura Basin, Calif. - *Spec. Paper Geol. Soc. America*, 1970, N 124, 173-206.

Канада

741. Blackadar R.G. Precambrian geology north-western Baffin Island, District of Franklin. - *Bull. Geol. Surv. Canada*, 1970, N 191, 89 p.
742. Blake W., jr. Studies of glacial history in Arctic Canada. - I. Pumice, radiocarbon dates, and differential postglacial uplift in the Eastern Queen Elizabeth Islands. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1970, 7, N 2, 634-664.
743. Burek A., Peterman Z.E. Rb-Sr contribution to the location of Churchill-Superior boundary in Manitoba. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1970, 7, N 3, 1017-1020.
744. Coleman L.C. Rb/Sr isochrons for some Precambrian rocks in the Hanson Lake area, Saskatchewan. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1970, 7, N 2, part I, 338-345.
745. Davidson A. Precambrian geology, Kaminak Lake map-area, district of Keewatin. - *Paper Geol. Surv. Canada*, 1969 (1970), N 51, 27.
746. Davis G.L., Krogh T.E., Hart S.R., Brooks C., Erlank A.J. Isotopic investigations in geochemistry and geochronology. - *Year book Carnegie Inst.*, 1969-1969. Washington, 1970, 307-308.
747. Farquharson R.B., Stipp J.J. Potassium-argon ages of dolerite plugs in the South Cariboo region, British Columbia. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1969, 6, N 6, 1468-1479.
748. Faure G., Kovach J. The age of the Gunflint iron formation of the Animikie series in Ontario, Canada. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1968, 80, N 9, 1725-1736.
749. Fenton M.D., Faure G. The age and the igneous rocks of the Stillwater Complex of Montana. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1969, 80, N 8, 1599-1604.
750. Fullagar P.D., Bottling M.L., French B.M. Rb-Sr study of shock-metamorphosed inclusions from the Onaping Formation, Sudbury, Ontario. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1971, 8, N 4, 435-443.
751. Gandhi S.S., Grasty R.L., Grieve K.A. The geology and geochronology of the Makkovik Bay area, Labrador. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1969, 6, N 5, 1019-1035.
752. Green D.C., Baadsgaard H. Temporal evolution and petrogenesis of an Archaean crustal sediment at Yellowknife, N.W.T., Canada. - *J. Petrol.*, 1971, 12, N 1, 177-217.
753. Koster F., Baadsgaard H. On the geology and geochronology of northwestern Saskatchewan, I. Tazin lake region. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1970, 7, N 3, 919-913.
754. Krogh T.T., Davis G.L. Isotopic ages along the Grenville Front in Ontario. - *Year book Carnegie Inst.*, 1968-1969. Washington, 1970, 309-313.
755. Krogh T.E., Davis G.L. Metamorphism 1700 ± 100 m.y. and 900 ± 100 m.y. ago in the Northwest part of the Grenville Province in Ontario. - *Year book Carnegie Inst.*, 1968-1969. Washington, 1970, 308-309.
756. Lowdon J.A., Blake W., jr. Geological survey of Canada radiocarbon dates IX. - *Paper Geol. Surv. Canada*, 1970, N 2, pt. B, 46-86.

757. P o w e l l J.L., S k i n n e r W.R., W a l k e r D. Whole-rock Rb-Sr age of metasedimentary rocks below the Stillwater complex, Montana. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 8, 1606-1612.
758. T i l t o n G.R., S t e i g e r R.H. Mineral ages and isotopic composition of primary lead at Manitouwadge, Ontario. - J. Geophys. Res., 1969, 74, N 8, 2118-2132.
759. R i c h a r d s T., W h i t e Wm. H. K-Ar ages of plutonic rocks between Hope, British Columbia, and the 49th parallel. - Canad. J. Earth Sci., 1970, 7, N 5, 1203-1207.
760. R o s h o l t J.N., P e t e r m a n Z.E., B a r t e l A.J. U-Th-Pb and Rb-Sr ages in granite reference sample from south-western Saskatchewan. - Canad. J. Earth Sci., 1970, 7, N 1, 184-187.
761. R y a n B.D., B l e n k i n s o p J. Geology and geochronology of the Hellroaring Creek Stock, British Columbia. - Canad. J. Earth Sci., 1971, 8, N 1, 85-95.
762. S h a f i q u i l l a h M., T u p p e r W.M., C o l e T.J.S. K-Ar age of the carbonatite complex, Oka, Quebec. - Canad. mineral., 1970, 10, pt. 3, 541-552.
763. S i n h a A.K. Model and radiometric ages from the Churchill Province, Canadian Shield. - Geochim. et cosmochim. acta, 1970, 34, N 10, 1089-1106.
764. T u r e k A., P e t e r m a n Z.E. Rb-Sr concentration to the location of Churchill-Superior boundary in Manitoba. - Canad. J. Earth Sci., 1970, 7, N 3, 1017-1020.
765. T u r e k A., P e t e r m a n Z.E. Advances in the geochronology of the Rice Lake-Beresford Lake area, South-eastern Manitoba. - Canad. J. Earth Sci., 1971, 8, N 5, 572-579.
766. W a n l e s s R.K., S t e v e n s R.D., L o v e r i d g e W.D. Anomalous parent daughter isotopic relationships in rock adjacent to the Grenville Front near Chibougamau, Quebec. - Eclogae geol. Helv., 1970, 63, N 1, 345-364.
767. W h i t e Wm. H., S i n c l a i r A.J., H a r a k a l J.E., D a w s o n K.M. Potassium-argon ages of Topley Intrusions near Endako, British Columbia. - Canad. J. Earth sci., 1970, 7, N 4, 1172-1178.

См. также 284, 679

Центральная и Южная Америка

768. C a s s e d a n n e J., L a s s e r r e M. Analyse isotopica pela metodo do chumbo uma segunda série de galenas brasileiras. - Miner. met., 1970, 51, N 301, 31-40.
769. C h o u b e r t G. Note au sujet des granites du Nord-Est brésilien. - Chron. mines et rech. minière, 1970, 38, N 397, 291-297.
770. D e l h a l G., L e d e n t D., C o r d a n i M. Ages Pb/U, Sr/Rb et Ar/K de formations metamorphiques et granitiques du Sud-est du Bresil (etats de Rio de Janeiro et de Minas Gerais). - Ann. Soc. geol. Belgique, 1969, 92, N 2, 271-283.
771. F a r r a r E., C l a r k A.H., H a y n e s S.J. and oth. - K-Ar evidence for the post-paleozoic migration of granitic intrusion foci in the Andes of Northern Chile. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 10, N 1, 60-66.
772. H a s n i Y., M a r q u e s d e A l m e i d a F.F. Geochronologia de Centro-Oeste brasileiro. - Bol. Soc. brasil. geol., 1970, 19, N 1, 5-26.
773. L y n c h T.F., K e n n e d y K.A. Early human cultural and skeletal remains from Guitarrero Cave, Northern Peru. - Science, 1970, 1969, N 3952, 1307-1309.
774. M e y e r h o f f A.A., K h u d o l e y K.M., H a t t e n C.W. Geologic significance of radiometric dates from Cuba. - Bull. Amer. assoc. petrol. geol., 1969, 53, N 12, 2494-2500.
775. S t i p a n i c i c P.N., L i n a r e s E. Edades radiometricas para la Republica Argentina y su significado geologico. - Biul. Acad. nac. cienc., 1969, 47, N 1a, 51-96.

776. T a m e r s M., Teneurs en radiocarbonate des sediments super fi-
ciels dans la baie d'El Tablazo Venezuela. - Compt. rend. Acad. sci.
Paris, Ser. D, 1969, 269, N 15, 1378-1381.
777. O l r y c h T.Y.A. comment of the Concordia method of interpreting
whole-rock U/Pb ratios. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1969, 7, N 2,
116-118.
778. V a l e n c i o D.A., L i n a r e s E., V i l a s J.F. On the age of
the Matuyama-Gauss transition. - Earth. and Planet Sci. Letters, 1970,
8, N 2, 179-182.
См. также 173.

Аляска. Гренландия

779. D e t t e r m a n R.L. Early Holocene warm interval in Northern
Alaska. - Arctic, 1970, 23, N 2, 130-133.
780. D e n t o n G.H., A r m s t r o n g R.L. Miocene-Pliocene glacia-
tions in Southern Alaska. - Amer. J. Sci., 1969, 267, N 10, A 96.
781. F o r b e s R.B., E n g l e s J.C. K^{40}/Ar^{40} age folations of the
coast range batholith and related rocks of the Juneau ice field area,
Alaska. - Bull. Geol. Soc. America, 1970, 81, N 2, 574-584.
782. O b r a d o v i c h A.T., W e b s t e r G.D. Age and stratigraphy
of the Heceta Limestone in Northern sea Otter Sound, Southeastern
Alaska. - Profess. Paper, U.S. Geol. Surv., 1970, N 700-C, 170-147.
783. S h a k l e t t e H.T., K u b i n M. Radiocarbon dating of ash de-
posit on Amchitka Island, Alaska. - Prof. Paper U.S. Geol. Surv.,
1969, N 650-B, 81-83.
784. T a r l i n g D.H. Palaeomagnetic results from the Faeroe Islands. -
In: Palaeogeophysics, London-New York, 1970, 193-208.
785. W i n d l e y B.F. Evolution of the early Precambrian basement com-
plex of Southern West Greenland. - Spec. Paper Geol. Assoc. Cana-
da, 1969, N 5, 155-161.

Австралия. Новая Зеландия. Океания

786. A r r i e n s P.A., L a m b e r t I.B. On the age and strontium iso-
topic geochemistry of granulite-facies rocks from the Fraser Range,
Western Australia, and the Musgrave Ranges, Central Australia. -
Spec. Publ. Geol. Soc. Austral., 1969, N 2, 237-388.
787. C i f e l l i R. Age relationships of Mid-Atlantic Ridge samples. -
Spec. Paper Geol. Soc. America, 1970, N 124, 47-69.
788. C u l l e n D.J. Radiocarbon analyses of individual molluscan speci-
es in relation to post-glacial eustatic changes. - Palaeogeogr., palae-
oclimatol., paleoecol., 1970, 7, N 1, 13-20.
789. D e L a e t e r J.R., T r e n d a l l A.F. The age of the Copper
Hills Porphyry. - In: Ann. Rept. Geol. Surv. West Austral., 1969,
Perth, 1970, 54-59.
790. E x o n N.F., L a n g f o r d - S m i t h T., M c D o u g a l l I.
The age and geomorphologic correlations of deep-weathering profiles,
silcrete, and basalt in the Roma Amby region, Queensland. - J. Geol.
Soc. Austral., 1970, 17, N 1, 21-30.
791. F a r q u h a r s o n R.B., R i c h a r d s J.R. Whole-rock U-Th-
Pb and Rb-Sr ages of the Eybella microgranite and pegmatite, Maunt
Isa, Queensland. - J. Geol. Austral., 1970, 17, N 1, 53-58.
792. F l e m i n g C.A. Radiocarbon dating and pollen analyses from Oti-
ran periglacial fans in Western Wellington. Wellington, 1970, 197-208.
793. G r e e n K. The Archaean rocks of western Australia. - Rocks
and Miner., 1970, 45, N 7/8, 509-512.
794. G e e s R.A. The age of the Bermuda Sea mount. - Mar. Sedim.,
1969, 5, N 2, 56-57.
795. G e e s R.A. K-Ar ages of two basalts from Bermuda. - Eclogae
geol. Helv., 1970, 63, N 1, 93.
796. H a r d i n g R.R. Catalogue of age determinations on Australian
rocks, 1962-1965. Canberra, 1969, 117 p. (Commonw. of Australia,
Dep. of nat. devel. Bur. of mineral res., geol. and geophys. Rep. N 117).

797. J a n s e n H.S. Secular variations of radiocarbon in New Zealand and Australian trees. - In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Stockholm, 1970, 261-274.
798. M c D o u g a l l I. The geochronology and evolution of the young volcanic island of Reunion, Indian Ocean. - Geochim. et cosmochim. acta, 1971, 35, N 3, 261-288.
799. M c I n t y r e D.J., M c K e l l a r I.C. A radiocarbon dated post glacial pollen profile from Swampy Hill, Dunedin, New Zealand. - N.Z. j.geol., geophys., 1970, 13, N 2, 346-349.
800. P a g e R.W., M c D o u g a l l I. Potassium-argon dating of the Tertiary f₁₋₂ stage in New Guinea and its bearing on the geological time-scale. - Amwr. J. Sci., 1970, 269, N 4, 321-342.
801. P e e r s R.A. A comparison of some volcanic rocks of uncertain age in the Warburton Range area. - Ann. rept. Geol. Surv. West. Austral., 1968 (1969), 57-61.
802. P i t m a n W.C. III, T a l w a n i M., H e i r t z l e r J.R. Age of the North Atlantic ocean from magnetic anomalies. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 11, N 3, 195-200.
803. R e x D.C. Age of a camptonite dyke from south-east Alexander Island. - Bull. Brit. Antarct. Surv., 1970, 23, 103.
804. R o n a E., E m i l i a n i C. Absolute dating of Caribbean cores P6304-8 and P6304-9. - Science, 1969, 163, N 3862, 66-69.
805. S u g g a t e, R.P., M o a r N.T. Revision of the chronology of the Late Otira glacial. - N.Z.j. geol., geophys., 1970, 13, N 3, 742-746.
806. T u r n e r D.L. Potassium-argon dating of Pacific coast miocene foraminiferal Stages. - Spec. Paper Geol. Soc. America, 1970, N 124, 91-129.
807. W e b b A.W. Isotopic age determinations in Queensland and their relation to the geochronological time scale for the Permian. - Spec. Publ. Geol. Soc. Australia, 1969, N 2, 113-116.
808. W y a t t D.H., W e b b A.W. Potassium-argon ages of some northern Queensland basalts and an interpretation of Late Cainozoic history. - J.Geol. Soc. Austral., 1970, 17, N 1, 39-51.

См. также 66, 194, 309.

Арктика, Антарктика

809. Былинский Р.В., Захаров Ю.И. К проблеме абсолютного возраста метаморфических и интрузивных комплексов Таймыра. - Уч.зап.Н.-и.ин-та геол.Арктики. Регион.геол.,1969, вып.15, 102-113. Библ.27 назв.
810. Дибнер В.Д., Крылов А.Я. Абсолютный возраст терригенных компонентов верхнетриасовых-юрских отложений Земли Франца Иосифа и данные об источниках сноса их терригенного материала. - Докл.АН СССР, 1970, 191, № 6, 1351-1354. Библ. 11 назв.
811. A l l s o p p H.L., N e e t h l i n g D.C. Rb-Sr isotopic ages of Precambrian an intrusives from Queen Maud Land Antarctica. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 8, N 1, 68-70.
812. E a s t i n R., F a u r e G. The age the Littlewood volcanics of Coast Land, Antarctica. - J.Geol., 1971, 79, N 2, 241-245.
813. F a u r e G., G a i r H.S. Age determinations of rocks from Northern Victoria Land, Antarctica. - N.Z. j. geol., geophys., 1970, 13, N 4, 1024-1026.
814. G r i n d l e y G.W., M c D o u g a l l I. Age and correlation of the Nimond Group and other Precambrian rock unit in the Central Transantarctic Mountains, Antarctica. - N.Z. J.geol. geophys., 1969, 12, N 2/3, 391-411.
815. H a l p e r n M. Rubidium-strontium date of possibly 3 billion years for a granitic rocks from Antarctica. - Science, 1970, 169, N 3949, 977-978.
816. M c d o u g a l l I. Potassium-argon ages on lavas of Kohala Volcano, Hawaii. - Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 12, 2597-2600.
817. M c D o u g a l l I., G h e n t E.D. Potassium-argon dates on minerals from the Mt Falconer area, Lower Taylor Valley, South Victoria Land Antarctica. - N.Z.J.geol., geophys., 1970, 13, N 4, 1026-1028.
818. M u n i z a g a F. Geochronologia en la Antarctica occidental. - Bol. Inst. antarct. chileno, 1969, N 4, 24-25.

819. O e s c h g e r H., S t a u f f e r B., L a n g w a y C.C. jr. Carbon dating of ice and other isotope studies at Byrd Station, Antarctica. - *Antarct. J. U.S.*, 1970, 5, N 4, 112.
820. P a s t e e l s P. Données géochronologiques obtenues par la méthode uranium-plomb sur des sphère de roches ignées et métamorphiques des monts Sör-Rondane-Antarctique. - *Ann. Soc. géol. Belg.*, 1969(1970), 92, N 3, 371-375.
821. S t o n e h o u s e B. Recent climatic change in Antarctica suggested from C¹⁴ dating of penguin remains. - *Palaeogeogr., palaeoclimatol., palaeoecol.*, 1970, 7, N 4, 341-343.
822. W a t k i n s N.D., A b d e l - M o n e m A. Detection of the Gilsa geomagnetic polarity event in the Island of Madeira. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1971, 82, N 1, 191-198.

См. также 173

Возраст метеоритов

823. Брандт С.Б., Волкова Н.В. К вопросу о диффузионных потерях радиогенного аргона метеоритами. - *Геохимия*, 1971, № 8, 1012-1015. Библ. 7 назв.
824. Левский Л.К., Апруб С.В. Диффузия гелия, неона и аргона из метеоритов. - *Геохимия*, 1970, № 10, 1243-1249. Библ. 9 назв.
825. Левский Л.К., Апруб С.В. Влияние степени дисперсности на характер выделения радиогенного аргона из метеоритов. - *Геохимия*, 1970, № 7, 866-888. Библ. 7 назв.
826. Левский Л.К., Федорова И.В., Яковлева С.З. Распределение инертных газов в хондритах. - *Геохимия*, 1971, № 5, 515-522. Библ. 20 назв.
827. A l e x a n d e r E.C., S r i n i v a s a n B., M a n u e l O.K. I-Xe dating of silicates from Toluca oron. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 6, N 5, 355-358.
828. A n d e r s E., H e y m a n n D., M a z o r R. Isotopic composition of primordial helium in carbonaceous chondrites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 1, 127-132.
829. B a r b i e r i M., P e n t a A., T o l o m e o L. Rubidio e potasio nelle vulcaniti dei Campi Flegrei e dell'Isola d'Ischia. - *Period. mineral.*, 1970, 39, N 2, 349-379.
830. B a r n e s V.E., E d w a r d s G., M c L a u g h l i n W.A. a. oth. Macusanite occurrence, age and composition Macusani, Peru. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1970, 81, 1539-1546.
831. B l a c k D.C. Trapped helium-neon isotopic correlations in gasrich meteorites and carbonaceous chondrites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 1, 132-140.
832. B o g a r d D.D., B u r n e t t D.S., W a s s e r b u r g G.J. Cosmogenic rare gases and the K⁴⁰/Ar⁴⁰ age of the Kodaikanal iron meteorite. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 5, N 5, 273-281.
833. C a m e r o n G.W. Extinct radioactivities. - *Comment astrophys. and space Phys.*, 1970, 2, N 1, 18-24.
834. C a r v e r E.A., A n d e r s E. Serra de Magé: a meteorite with an unusual history. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 3, 214-220.
835. D u r r a n i S.A., K h a n H.A. Annealing of fission tracks in tektites: corrected ages of bediasites. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, N 5, 431-445.
836. D u r r a n i S.A., H a n c o c k D.A. Effect of strain of fission-track ages of tektites. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 2, 157-162.
837. F i r e m a n E.L., D e F e l i c e J., N o r t o n E. Ages of the Allende meteorite. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 8, 873-881.
838. F i r e m a n E.L., G o e b e l R. Argon 37 and argon 39 in recently fallen meteorites and cosmic-ray variations. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 1, 2115-2124.
839. F i s h e r D.E. Uranium measurements in hypersthene chondrites and their relation to the 600-700 million year event. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 3, 278-280.

840. Fleischer R.L., Price P.B., Woods R.T. A second tektite fall in Australia. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 1, 51-52.
841. French B.M., Hartung J.B., Short N.M., Dietz R.S. Tenoumer crater, Mauritania: age and petrologic evidence for origin by meteorite impact. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 23, 4396-4406.
842. Gentner W., Wagner A. Altersbestimmungen an Riesgläsern und Moldavites. - *Geol. bavarica*, 1969, N 61, 296-303.
843. Gill E.D. Age of Australite fall. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 5, 996-1002.
844. Glarke W.B., DeLaeter J.R., Schwarcz H.P., Shane K.C. Aluminium 26-magnesium 26 dating of feldspar in meteorites. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 2, 448-462.
845. Gopalan K., Wetherill G.W. Rubidium-strontium age of amphoterite (LL) chondrites. - *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, N 19, 4349-4358.
846. Gopalan K., Wetherill G.W. Rubidium-strontium studies on enstatite chondrites: whole meteorite and mineral isochrons. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 17, 3457-3467.
847. Herzog G.F., Anders E. Absolute scale for radiation ages of stony meteorites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, 35, N 6, 605-611.
848. Herzog G.F., Anders E. Radiation age of the Norton County meteorites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, 35, N 2, 239-244.
849. Kaulshal S.K., Wetherill G.W. Rb^{87} - Sr^{87} age of bronzite (H group) chondrites. - *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, N 10, 2717-2726.
850. Kaulshal S.K., Wetherill G.W. Rubidium-87 - Strontium-87 age of carbonaceous chondrites. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 2, 463-468.
851. Morgan J.W. Uranium and thorium in tektites. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 1, 53-63.
852. Morgan G.W. Uranium and thorium in tektites: an additional comment. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 2, 141-142.
853. 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., America*, 1969, 80, N 11, 2201-2212.
854. Naeser C.W., Engels J.C., Dodge F.C.W. Fission track annealing and age determination of epidote minerals. - *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, N 8, 1579-1584.
855. Qeschger H., Houtermans J., Loosli H., Wahlén M. The constancy of cosmic radiation from isotope studies in meteorites and on the Earth. - In: *Radiocarbon variations and absolute chronology*, Stockholm, 1970, 471-498.
856. Overby V.M. The isotopic composition of lead in iron meteorites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 1, 67-75.
857. Podosek F.A., Hohenberg C.M. I-Xe dating: evidence for cold assembly of an unequilibrated chondrite. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 6, 443-447.
858. Podosek F.A. Neutron-activation potassium-argon dating of meteorites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, 35, N 2, 157-173.
859. Reynolds M.A., Rao M.N., Meason J.L., Kuroda P.K. Fissionogenic and radiogenic xenon in the chondrites Berdley and Holdbrook. - *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, N 10, 2711-2716.
860. Rowd M.W. Kr^{81} radiation ages of stone meteorites. - *Nature*, 1970, 225, N 5230, 368.
861. Sanz H.G., Wasserbürg G.J. Determination of an internal Rb^{87} - Sr^{87} isochron for the Olivenza chondrite. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 6, N 5, 335-345.
862. Sanz H.G., Burnett D.S., Wasserbürg G.J. A precise Rb^{87}/Sr^{87} age and initial Sr^{87}/Sr^{86} for the Colomera iron meteorite. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 11, 1227-1239.
863. Schultz L., Funk H., Nyquist L., Signer P. Helium and argon in separated phases of iron meteorites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, 35, N 1, 77-88.
864. Storz D., Wagner G.A. Fission track ages of North American tektites. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 10, N 4, 435-440.

865. Taylor G.J., Heymann D. Shock, reheating and the gas retention ages of chondrites. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 2, 151-161.
866. Turner G., Thermal histories of meteorites. - In: *Palaeogeophysics*. London-New York, 1970, 491-502.
867. Walker R.M. Fossil particle tracks in extraterrestrial materials. - *Radiat. Eff.*, 1970, 3, N 3/4, 239-248.
868. Wasserburg G.J., Papanastassiou D.A., Sarnz H.G. Initial strontium for a chondrite and the determination of a metamorphism or formation interval. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, 7, N 1, 33-43.
- См. также 325, 353

Возраст Луны и других космических объектов

869. Афанасьев Г.Д. Некоторые результаты изучения горных пород Луны (по материалам, опубликованным 30 янв.1970 г. в журнале "Сайенс" т.167, № 3918). - *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1970, № 6, 17-21. Библ.12 назв.
870. Виноградов А.П. К происхождению лунных пород. - *Геохимия*, 1970, № 1, 3-13. Библ. 18 назв.
871. Гопалан К., Каушал С., Ли-Ху С., Вэзерилл Г.У. Определение возраста лунного материала с помощью рубидий-стронциевого, уран- и торий-свинцового методов. - *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1970, № 7, 46-49. Библ. 5 назв.
872. Кигоси Кунихоко. Возраст Луны. - *Chem. and Chem. Ind.*, 1970, 23, N 7, 850-856.
873. Тацумото М., Рошолт Дж.Н. Возраст Луны: изотопное изучение лунных образцов U-Th-Pb методом. - *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1970, № 6, 24-29. Библ. 22 назв.
874. Уонлесс Р.К., Лаверидж У.Д., Стивенс Р.Д. Определение абсолютного возраста и распространение изотопов в образцах лунных пород. - *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1970, № 7, 50-53. Библ. 2 назв.
875. Alexander E.C., jr. Rare gases from stepwise heating of lunar rocks 12013. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 2, 201-207.
876. Albee A.L., Burnett D.S., Chadoe A.A. a. oth. Ages irradiation history, and chemical composition of Lunar rocks from the Sea of Tranquillity. - *Science*, 1970, 167, N 3918, 463-466.
877. Asylum L. Mineralogic and isotopic investigations on lunar rock 12013. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 2, 137-163.
878. Baldwin R. Absolute ages of the lunar Maria and large craters. - *Icarus*, 1969, 11, N 3, 320-331.
879. Bernas R. Ia datation des échantillons lunaires. - *Astronomie*, 1970, 84, juill. - août, 337-342.
880. Borg J., Dran J.C., Durrier L., Joret C., Murette M. High voltage electron microscope studies of fossil nuclear particle tracks in extraterrestrial matter. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, 8, N 6, 379-386.
881. Burnett D.S., Monnin M., Seitz M., Walker R., Woolum D., Yuhans D. Charged particle track studies in lunar rock 12013. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, 9, N 2, 127-136.
882. Compston W., Arriens P.A., Vernon M.J., Chappell B.W. Rubidium-strontium chronology and chemistry of Lunar material. - *Science*, 1970, 167, N 3918, 474-476.
883. Crozar G., Hack U., Hair M. a. oth. Solid state studies of the radiation history of lunar samples. - *Science*, 1970, 167, N 3918, 563-566.
884. Dulemba J. Age des roches lunaires et terrestres. - *Astronomie*, 1970, 84, mai, 223-224.
885. Dulemba J.L. Apreciação a respeito das primeiras avaliações sobre a idade das rochas colhidas no Mar da Tranquilidade (Lua). - *Natic. geomorfol.*, 1969, 9, N 18, 6872.
886. Eberhardt P., Geiss J., Grögler N., Krähenbühl U., Mörgell M., Steller A. Potassium-argon age

- of Apollo II 10003. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 11, N 3, 245-247.
887. E b e r h a r d t P., G e i s s J., G r a f H., a. oth. Trapped solar wind noble gases, Kr^{81}/Kr exposure ages and K/Ar ages in Apollo II lunar material. - Science, 1970, 167, N 3918, 558-560.
888. F i r e m a n E.L., D'A m i c o J.C., D e F e l i c e J.C. Tritium and argon radioactivities in lunar material. - Science, 1970, 167, N 3918, 566-568.
889. F l e i s c h e r R.L., H a i n e s E.L., H a n n e m a n R.E. and oth. Particle track, X-ray, thermal, and mass spectrometric studies of lunar material. - Science, 1970, 167, N 3918, 568-571.
890. G a s t P.W., H u b b a r d N.J. Abundance of alkali metals, Alkaline and rare earths, and strontium-87/strontium-86 ratios in lunar samples. - Science, 1970, 167, N 3918, 485-487.
891. G o p a l a n K., K a u s h a l S., L e e-H u C., W e t h e r i l l G.W. Rubidium-strontium, uranium, and thorium-lead dating of lunar material. - Science, 1970, 167, N 3918, 568-571.
892. H e y m a n D., Y a n i v A., A d a m s J.A.S., F r y e r G.E. Inert gases in lunar samples. - Science, 1970, 167, N 3918, 555-558.
893. H u b b a r d N.J., G a s t P.W., W i e m a n n H. Rare earth, alkaline and alkali metal and $Sr^{87}/86$ data for subsamples of lunar sample 12013. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 9, N 2, 181-184.
894. H u r l e y P.M., P i n s o n W.H., jr. Rubidium-strontium relations in tranquillity base samples. - Science, 1970, 167, N 3918, 473-474.
895. K i r s t e n T. Isotopenanalysen an Mondproben. - Naturwissenschaften, 1970, 57, N 5, 236-239.
896. M u r t h y V.R., S c h m i t t R.A., R e y P. Rubidium-strontium age and elemental and isotopic abundances of some trace elements in lunar samples. - Science, 1970, 167, N 3918, 476-479.
897. O f f i e l d T.W., P o h n H.A. Lunar crater morphology and relative-age determination of lunar geologic units. - Part 2, Applications. Profess. Paper, U.S. Geol. Surv., 1970, N 700-C, 163-169.
898. O'K e l l e y G.D., E l d r i d g e J.S., S c h o n f e l d E., B e l l P.R. Elemental compositions and ages of lunar samples by nondestructive gamma-ray spectrometry. - Science, 1970, 167, N 3918, 580-582.
899. P a p a n a s t a s s i o u D.A., W a s s e r b u r g G.J. Lunar chronology and evolution from Rb-Sr studies of Apollo II and 12 samples. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 11, N 1, 37-62.
900. P a p a n a s t a s s i o u D.A., W a s s e r b u r g G.J., B u r n e t t D.S. Rb-Sr ages of lunar rocks from the Sea of Tranquillity. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 9, N 1, 1-19.
901. P o h n H.A., O f f i e l d T.W. Lunar crater morphology and relative-age determination of lunar geologic units. - Part I, Classification. Profess. Papers, U.S. Geol. Surv., 1970, N 700-C, 153-162.
902. S c h a e f f e r O.A., F u n k h o u s e r J.G., B o g a r d D.D., Z ä h r i n g e r J. Potassium-argon ages of lunar rocks from Mare Tranquillitatis and Oceanus Procellarum. - Science, 1970, 170, N 3954, 161-162.
903. S c h n e t z l e r C.C., P h i l p o t t s G.A. Li, K, Rb, Ba and rareearth concentrations, and Rb-Sr age of lunar rock 12013. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 9, N 2, 185-192.
904. S i l v e r L.T. Uranium-thorium-lead isotope relations in lunar materials. - Science, 1970, 167, N 3918, 468-471.
905. T a t s u m o t o M., R o s h o l t J.N. Age of the Moon, an isotopic study of uranium-thorium-lead systematics of lunar samples. - Science, 1970, 167, N 3918, 461-463.
906. T a t s u m o t o M. U-Th-Pb age of Apollo 12 rock 12013. - Earth and Planet Sci. Letters, 1970, 9, N 2, 193-200.
907. T u r n e r G. $Ar^{40}-Ar^{39}$ ages from the lunar maria. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, 11, N 3, 169-191.
908. T u r n e r G. $Ar^{40}-Ar^{39}$ age determination of lunar rock 12013. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, 9, N 2, 177-180.
909. T u r n e r G. Argon-40-argon-39 dating of lunar rock samples. - Science, 1970, 167, N 3918, 466-468.

910. Wanless R.K., Loveridge W.D., Stevens R.D. Age determinations and isotopic abundance measurements on lunar samples. - Science, 1970, 167, N 3918, 479-480.
911. Zähringer J. Altersbestimmungen an Mondgestein. - Sterne und Weltrum, 1970, 9, N 5, 117-121.
См также 385.

Возраст земных вод

912. Павлов А.Н. Об определении возраста подземных вод гелий-аргоновым методом. - Сов. геология, 1970, № 10, 140-148. Библ. 12 назв.
913. Чалов П.И., Светличная Н.А., Тузова Т.В. Изотопный состав урана (U^{234} , U^{238}) в водах и донных осадках оз. Балхаш и продолжительность существования водоема. - Геохимия, 1970, № 7, 848-854. Библ. 25 назв.
914. Franke H.W., Geuh M.A. Zur C^{14} Datierung des Würm-II/III-Interstadials mit Hilfe von Radiokohlenstoffmessungen an Höhlensinter und Schlussfolgerungen für die Wasseraltersbestimmungen. - Eiszeitalter und Gegenwart, 1969, 20, 72-75.
915. Geuh M.A. Carbon - 14 concentration of lime in soils and aspects of the carbon-14 dating of ground-water. - In: Isotope Hydrol., 1970, Proc. Symp. Vienna, 1970, 215-222, Discuss., 222-223.
916. Lal D., Nijampukrar V.N., Rama S. Silicon-32 hydrology. - In: Isotope Hydrol. 1970, Proc. Symp. Vienna, 1970, 847-863.
917. Mangano F., Marcé A., Martin J.M., Olive P. Remarques sur l'utilisation des isotopes radioactifs pour la datation des eaux souterraines. - Bull. Bur. rech. geol. et minières, 1969, sec. 3, N 3, 39-45.
918. Milde G., Fröhlich K., Klinger C. Ergebnisse und praktische Folgerungen physikalischer altersbestimmung an Grundwässer. - Z. angew. Geol., 1970, 16, N 1, 35-40.
919. Tamers M.A., Scharpenseel H.W. Sequential sampling of radiocarbon in groundwaters. - In: Isotope Hydrol. 1970. Proc. Symp. Vienna, 1970, 241-256, Discuss., 256-257.
920. Thilo L., Münnich K.O. Reliability of carbon-14 dating of groundwater: effect of carbonate, exchange. In: Isotope Hydrol. 1970, Proc. Symp. Vienna, 1970, 259-269. Discuss., 270.

СОДЕРЖАНИЕ

Чернышев И.В., Агапова А.А., Шанин Л.Л. Разработка и применение синтетических изотопных стандартов для масс-спектрометрии. Вопросы методики анализа и оценка правильности определения малораспространенных изотопов (на примере свинца)	3
Чернышев И.В., Маланьян Б.К. Цифровая регистрация масс-спектров свинца и урана и их обработка с помощью электронно-вычислительной машины.	14
Елисеева Г.Д., Иванова В.Г., Казанцева А.И. Применение хроматографических методов для свинцово-изотопного датирования	21
Магомедов Ш.А., Чупалаев Ч.М., Гусейнов А.А. О кинетике миграции радиогенных продуктов в структуре ортита	26
Варшавская Э.С., Горохов И.М., Крылов И.Н., Кутявин Э.П., Самсонов С.П. Методика определения рубидия и стронция для геохронологических исследований	30
Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д., Шанин Л.Л., Буякайте М.И. Применение двойного трасера $Sr^{84} - Sr^{88}$ при определении стронция методом изотопного разбавления	37
Ершов В.М., Хайритдинов Р.К., Лобов Э.С. Пирохимический метод выделения малых количеств свинца из горных пород и минералов	43
Гаррис М.А., Лозовая Л.С., Меньшикова Р.Т., Постников Д.В. О критериях пригодности минералов для калий-аргонового датирования	46
Морозова И.М., Алферовский А.А., Спрингсон В.Д. Дискордантные значения К/Аг возраста минералов метаморфических пород и их термическая история	52
Амирханов Х.И., Анохина Д.К., Сардаров С.С., Филиппов Н.И. Исследование минералов методом гамма-резонансной спектроскопии	67
Малышева Т.В., Казаков Г.А., Сатарова Л.М. Степень пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста К/Аг методом по данным мессбауэровской спектроскопии	72
Котловская Ф.И. Оценка величины энергии активации диффузии аргона, дегидратации и окисления железа в некоторых минералах	85
Зайдис Б.Б., Кузнецов Ю.А. Применение гидрослюдистых минералов для датирования постседиментационных процессов	89
Вороновский С.Н., Сокова Н.А., Малярова Г.В. Графический метод определения коэффициентов диффузии и энергии активации радиогенного аргона в минералах	97
Апруб С.В., Левский Л.К., Мурина Г.А., Федорова И.В. Временные и температурные характеристики метаморфизма пород Юго-Запада Памира	100
Вороновский С.Н., Малярова Г.В., Сокова Н.А., Баботин Ю.Т. Практическое применение теории погрешностей в калий-аргоновом методе определения абсолютного возраста	113
Батырмурзаев А.С., Омарова М.Р., Расулов А.С. К методике определения форм нахождения калия в минералах, используемых в К/Аг геохронологии	118
Чеджемов Г.Х., Костин В.А., Даниляк М.М. Реактор для тренировки и плавления пород и минералов при определении их возраста калий-аргоновым методом	125
Кинд Н.В. О задачах геохронологических исследований четвертичного периода	131
Сыромятников Н.Г. Оценка доли аутигенного урана в четвертичных образованиях в связи с определением их возраста по неравновесному урану и продуктам его распада	133

Арсланов Х.А., Тертычный Н.И., Локшин Н.В. Методика определения изотопов урана и тория в карбонатных пробах для определения абсолютного возраста неравновесными методами	138
Арсланов Х.А., Тертычный Н.И., Герасимова С.А., Локшин Н.В. О датировании плейстоценовых карбонатных формаций уран-иониевым методом . .	144
Батурин Г.Н., Меркулова К.И., Чалов П.И. Исследование возможностей датирования океанских фосфоритов по неравновесному урану	153
Ершов В.М., Лобов Э.С., Меркулова К.И., Тарханова Г.А. О возможности определения абсолютного возраста минералов зоны окисления по неравновесному урану	159
Лийва А., Реало Э. Оптимальное распределение времени счета при радиоуглеродном датировании	163
Бурчуладзе А.А., Тогоидзе Г.И., Оганезов П.С. Радиоуглеродная лаборатория Тбилисского государственного университета и перспективы ее научной тематики	167
Костюкевич В.В., Иванов И.Е., Ефимов А.П. Прибор совпадений и антисовпадений для двухканальной радиоуглеродной сцинтилляционной установки .	171
Костюкевич В.В., Дегтярева Г.П., Белова М.Н., Иванова И.Е., Босиков Н.П. Радиоуглеродные даты лаборатории ИМ СО АН СССР	176
Гринсбергс Э.Ф., Кессел Х.Я., Пуннинг Я., Ранмяэ Р.М. Применение радиоуглеродного метода для изучения древнебалтийских трансгрессий в Латвии	182
Стелле В.Я., Савваитов А.С., Векслер В.С. Абсолютный возраст хроностратиграфических этапов и рубежей поздне- и послеледникового времени на территории Средней Прибалтики	187
Ильвес Э.О., Сарв А.А. Динамика расселения ели в Эстонии в послеледниковое время	192
Бугельская Л.В. Определение абсолютного возраста геологических формаций. Библиография отечественной и зарубежной литературы за 1970-71 гг. (I полугодие)	198

УДК 550. 93

Разработка и применение синтетических изотопных стандартов для масс-спектрометрии. Методика анализа и оценка правильности определения малораспространенных изотопов (на примере свинца). И.В. Чернышев, А.А. Агапова, Л.Л. Шанин. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М., "Наука", 1975.

Экспериментальное исследование погрешности определения изотопа Pb^{204} ; рассмотрены источники ошибок и соответствующие пути и приемы измерений в изотопном анализе определения малораспространенных изотопов. Авторами приготовлена эталонная синтетическая смесь изотопов свинца с рассчитанными (эталонным) отношением Pb^{208}/Pb^{204} .

Табл. 5. Илл. 2. Библ. 15 назв.

УДК 550. 93

Цифровая регистрация масс-спектров свинца и урана и их обработка с помощью электронно-вычислительной машины. И.В. Чернышев, Б.К. Маланин. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Рассматривается однолучевой метод измерения изотопных отношений, использующий цифровую регистрацию масс-спектров и результаты практического осуществления программированного машинного обчета для оценки возможностей, которые он дает для повышения точности конечных результатов.

Илл. 2, библ. 4 назв.

УДК 550. 93

Применение хроматографических методов для свинцово-изотопного датирования. Г.Д. Елисеева, В.Г. Иванова, А.И. Казанцева. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Показана возможность применения электрофореза на бумаге, хроматографии в тонком слое сорбента и хроматографии на бумаге для количественного определения урана и тория в минералах.

Табл. 2. Илл. 3. Библ. 10 назв.

УДК 550. 93

К вопросу о кинетике миграции радиогенных продуктов в структуре ортита. Ш.А. Магомедов, Ч.М. Чупалаев, А.А. Гусейнов. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

В результате экспериментов по дробным выщелачиваниям показано, что различные изотопы свинца ведут себя по-разному.

Табл. 2. Илл. 3. Библ. 2 назв.

Методика определения рубидия и стронция для геохронологических исследований. Э.С. Варшавская, И.М. Горохов, И.Н. Крылов, Э.П. Кутявин, С.П. Самсонов. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г. стр.

Rb и Sr определяется рентгено-спектральным методом на масс-спектрометре МИ-1305, с усовершенствованными ионными источниками.

Табл. 2. Библ. 8 назв.

УДК 550. 93

Применение двойного трассера Sr^{84} - Sr^{88} при определении стронция методом изотопного разбавления. Ю.В. Гольцман, Э.Д. Баирова, Л.Л. Шанин, М.И. Буйкайте. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

На основании экспериментальных данных показано, что применение двойного трассера Sr^{84} - Sr^{88} позволяет повысить точность изотопных измерений стронция.

Илл. 1. Табл. 3. Библ. 4 назв.

УДК 550. 93

О критериях пригодности минералов для калий-аргонового датирования. М.А. Гаррис, Л.С. Лозовая, Р.Т. Меньшикова, Д.В. Постников. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

В статье подтверждается, что изучение одних физико-химических свойств минералов недостаточно для оценки результатов радиологического датирования необходима интерпретация с учетом всей изученной геологической системы и петрографо-минералогических исследований.

Библ. 38 назв.

УДК 550. 93

Степень пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста K/Ar методом по данным мессбауэровской спектроскопии. Т.В. Мальшева, Г.А. Казаков, Л.И. Сагарова. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

На основании исследований измененных и неизмененных глауконитов разного возраста сделан вывод о возможности использования мессбауэровской спектроскопии при диагностике пригодности минерала для абсолютной геохронологии.

Табл. 5. Илл. 12, Библ. 9 назв.

УДК 550. 93

Оценка величины энергии активации диффузии и аргона, дегидратации и окисления железа в некоторых минералах. Ф.И. Котловская. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. Вып. X. Изд-во "Наука", 1973, стр.

Приведенные в статье результаты исследования могут быть использованы в геохимических построениях, касающихся процессов метаморфизма, рудообразования и общих вопросов миграции элементов.

Табл. 1. Илл. 3. Библ. 11 назв.

УДК 550. 93

Применение гидрослюдистых минералов для датирования постседиментационных процессов. Б.Б. Зайдис, Ю.А. Кузнецов. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Приводятся результаты изучения наиболее характерных разрезов глинистых пород различных зон метаморфизма углей.

Табл. 4. Илл. 1. Библ. 5 назв.

УДК 550. 93

Графический метод определения коэффициентов диффузии и энергии активации радиогенного аргона в минералах. С.Н. Вороновский, Н.А. Сокова, Г.В. Малярова. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. - "Наука", 1975 г.

Показано, что надежные оценки погрешности могут быть получены при малом (2-3) числе повторных измерений. Приводится весь ход погрешности и вспомогательные графики.

Илл. 1. Библ. 5 назв.

УДК 550. 93

К методике определения форм нахождения калия в минералах, используемых в K-Ar геохронологии. А.С. Батырмурзаев, М.Р. А. Омарова, А.С. Расулов. - В кн.: Состояние методических исследований в области изотопной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Приводятся результаты изучения миграционных способностей материнских и дочерних продуктов - калия и аргона на двух разновозрастных минералах - полевоом шпате и слюде.

Табл. 3. Илл. 3. Библ. 13 назв.

УДК 550. 93.

Реактор для тренировки и плавления пород и минералов при определении их возраста К-Аг методом. Г.Х. Чеджемов, В.А. Костин, М.М. Данилян. – В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Приводится чертеж реактора с тренировочной трубкой и результатами анализов.
Табл. 1. Илл. 1. Библ. 31 назв.

УДК 550. 93

Исследования минералов методом гамма-резонансной спектроскопии. Х.И. Амирханов, Л.К. Анохин, С. С. Сардаров, Н.И. Филиппов. – В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

По мессбауэровским спектрам можно изучать влияние термодинамических параметров (Т и Р) на сохранность радиогенного аргона в минералах, содержащих железо. Расчет параметров δ и Δ показал наличие тонких структурных изменений в минерале при его термической обработке.

Табл. 3. Илл. 5. Библ. 10 назв.

УДК. 550. 93

Временные и температурные характеристики метаморфизма пород юго-западного Памира. С.В. Апруб, Л. К. Левский, Г.А. Мурина, И.В. Федоров. – В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Наложённые термические процессы нарушают аргон-калиевую изохронность для различных минералов и создают спектр значений аргон-калиевых отношений и соответствующих значений кажущегося (измеренным) возраста. Наименее устойчив – биотит, наиболее – плагиоклаз.

Табл. 2. Илл. 11. Библ. 21 назв.

УДК 550. 93

О задачах геохронологических исследований четвертичного периода. Н.В. Кинд. – В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Перечисляются основные методы датирования молодых образований и указываются ближайшие задачи исследований, направленных на разработку радиометрической шкалы четвертичного периода.

УДК 550. 93

Оценка доли аутигенного урана в четвертичных образованиях в связи с определением их возраста по неравновесному урану и продуктам его распада. Н.Г. Сыромятников. – В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Предлагается весьма точный метод количественной оценки содержания урана с помощью выведенной формулы и приводится сравнение экспериментальных и теоретических данных.

Табл. 2. Библ. 6 назв.

УДК 550. 93

Методика определения изотопов урана и тория в карбонатных пробах для определения абсолютного возраста неравновесными методами. Х.А. Арсланов, Н.И. Третичный, Н.В. Локшин. – В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Описывается методика выделения урана и тория из различных природных карбонатных материалов, в которых они содержатся в очень небольших количествах.

Илл. 2. Библ. 17 назв.

УДК 550. 93

О датировании плейстоценовых карбонатных формаций урано-иониевым методом. Х.А. Арсланов, Н.И. Третичный, С.А. Герасимова, Н.В. Локшин. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Рассматриваются основы метода и те требования, которые предъявляются к карбонатным образцам при их датировании по урану и ионию.

Табл. 4. Библ. 19 назв.

УДК 550. 93

Исследование возможностей датирования океанских фосфоритов по неравновесному урану. Г.Н. Батурич, К.И. Меркулова, П.И. Чалов. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Приводятся данные определения возраста фосфоритовых конкреций юго-западной Африки и с шельфа Чили.

Табл. 3. Библ. 37 назв.

УДК 550. 93

О возможности определения абсолютного возраста минералов зоны окисления по неравновесному урану. В.М. Ершов, Э.С. Лобов, К.И. Меркулова, Г.А. Тарханова. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Подтверждается возможность датирования вторичных минералов из зоны окисления по неравновесному урану.

Табл. 2. Библ. 2 назв.

УДК 550. 93

Оптимальное распределение времени счета при радиоуглеродном датировании. А. Лийва, Э. Реало. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Приводится математический расчет распределения времени счета образцов и стандартов, повышающий статистическую точность измеряемого возраста.

Илл. 4. Библ. 2 назв.

УДК 550. 93

Радиоуглеродная лаборатория Тбилисского государственного университета и перспективы ее научной тематики. А.А. Бурчуладзе, Г.И. Тогонидзе, П.С. Оганезов. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Описываются газовый и сцинтилляционный варианты радиоуглеродного метода и приводятся C^{14} - даты геологических и археологических образцов из различных районов Грузии.

Табл. 1. Библ. 6 назв.

УДК 550. 93

Прибор совпадений и антисовпадений для двухканальной радиоуглеродной сцинтилляционной установки. В.В. Костюкевич, И.Е. Иванов, А.Г. Ефимов. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Кратко излагаются основные принципы применения метода двойных совпадений при измерении естественного радиоуглерода. Приводятся также описание и основные характеристики прибора двойных совпадений и антисовпадений, предложенного при разработке двухканальной сцинтилляционной радиоуглеродной счетной установки.

Илл. 4. Библ. 14 назв.

УДК 550. 93

Радиоуглеродные даты лаборатории ИМ СО АН СССР (Институт мерзлотоведения Сибирского отделения АН СССР). В.В. Костюкевич, Г.П. Дегтярева, М.Н. Белова, И.Е. Иванов, Н.П. Босиков. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Описывается применяемый в Лаборатории сцинтилляционный вариант радиоуглеродного метода и дает список 27C^{14} - дат, преимущественно для аласных отложений Центральной Якутии.

Илл. 1. Библ. 10 назв.

УДК 550. 93

Применение радиоуглеродного метода для изучения древнебалтийских трансгрессий в Латвии. Э.Ф. Гринбергс, Х.Я. Кессел, Я.-М.К. Пуннинг, Р.А. Раямяэ. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

На основании палинологического и радиоуглеродного методов установлен возраст анциловой и литориновой трансгрессий в Латвии. Дано сопоставление результатов о возрасте указанных выше трансгрессий с соответствующими данными из Южной Швеции и Эстонии.

Табл. 1. Илл. 2. Библ. 6 назв.

УДК 550. 93

Абсолютный возраст хроностратиграфических эпагов поздне- и послеледниковое времени Средней Прибалтики. В.Я. Стелев, А.С. Саввантов, В.С. Векслер. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

На основании 70 радиоуглеродных дат и палинологических данных уточнен возраст стратиграфических интервалов (периодов Блитта - Сернандера) поздне- и послеледниковья Средней Прибалтики и проведено сравнение возраста их рубежей для смежных территорий.

Табл. 1. Библ. 20 назв.

Динамика расчленения ели в Эстонии в послеледниковое время. Э.О. Ильвес, А.А. Сарв. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. "Наука", 1975 г.

Изучение и C^{14} - датирование 9 разрезов и дальнейшая математическая обработка спорово-пыльцевых спектров позволили установить, что распространение ели на территории Эстонии происходило в начале среднего голоцена с юго-востока. Кульминация ели падает на суббореальное время.

Илл. 3. Библ. 33 назв.

25. 54k.

1171