

Г. Ш. Ашкинадзе

**МИГРАЦИЯ
РАДИОГЕННЫХ
ИЗОТОПОВ
в минералах**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

Г. Ш. Ашкинадзе

МИГРАЦИЯ
РАДИОГЕННЫХ
ИЗОТОПОВ
в минералах

3437

ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1980



УДК 550.93

Миграция радиогенных изотопов в минералах. Ашкинадзе Г.Ш. Л.,
„Наука“, 1980. 142 с.

В книге приводятся результаты исследования закономерностей миграции изотопов благородных газов, образующихся при различных природных ядерных реакциях в структуре минералов. Рассматриваются и развиваются теоретические представления о механизме миграции изотопов благородных газов. Изложение материала дано в свете проблем ядерной геохронологии и геохимии изотопов. Лит. - 98 назв., ил. - 61, табл. - 27.

Ответственный редактор

д-р хим. наук Ю.А. ШУКОЛЮКОВ

А $\frac{20805-532}{055(02)-80}$ 196-79.1904020000. © Издательство „Наука“, 1980 г..

ПРЕДИСЛОВИЕ

Автор этой книги Геннадий Шаевич Ашкинадзе в расцвете творческих сил, в возрасте 41 года, ушел из жизни после тяжелой скоротечной болезни. Г.Ш. Ашкинадзе был одним из талантливых советских геохронологов молодого поколения. Он всемерно развивал творческие традиции школы, которую он прошел, — школы лауреата Ленинской премии профессора Э.К. Герлинга. И вместе с тем Г.Ш. Ашкинадзе сумел найти свой собственный путь в ядерной геохронологии и геохимии изотопов.

При жизни Г.Ш. Ашкинадзе опубликованы его одна небольшая книга („Миграция атомов редких газов в минералах“ в соавторстве с И.М. Морозовой) и много статей и докладов. Он предполагал издать большую монографию на материале своих исследований. Но этим планам не суждено сбыться, и такая монография никогда не будет создана. Без участия Г.Ш. Ашкинадзе этого сделать невозможно.

Однако мы смогли систематизировать и обобщить наиболее важные и интересные научные работы Г.Ш. Ашкинадзе по миграции благородных газов в минералах. Это сделано в предлагаемой читателю книге. Цель издания этой книги двоякая. В книге приведены экспериментальные результаты и теоретические представления Г.Ш. Ашкинадзе в области ядерной геохронологии и геохимии изотопов. Несомненно, сами по себе эти материалы в виде единого целого представляют значительный интерес для всех, кто работает в области ядерной геохронологии и геохимии изотопов. Хотя исследования Г.Ш. Ашкинадзе касаются разных вопросов — собственно ядерной геохронологии, ядерной физики, геохимии изотопов, физики и химии кристаллов, во всех работах явно чувствуется „пристрастие“ их автора к одной из важнейших методических проблем современных изотопных исследований — к проблеме миграции изотопов в структуре реальных кристаллов. Это придает работам Г.Ш. Ашкинадзе своеобразие, оригинальный характер.

Мы ставим себе также целью показать Г.Ш. Ашкинадзе как ученого, представить читателю широкий круг его научных интересов.

Конечно, материалы работ Г.Ш. Ашкинадзе пришлось подвергнуть некоторому редактированию с учетом последних данных, однако в общем изменения очень невелики и не затрагивают существа дела.

Научные идеи Г.Ш. Ашкинадзе, начатые им исследования продолжают и развивают его товарищи и ученики, с чувством глубокого уважения хранящие память о талантливом советском ученом.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о механизме перемещения атомов благородных газов в минералах – часть общей проблемы геохимической миграции элементов во времени и пространстве, определенной А.Е. Ферсманом как „перемещение химических элементов в земной коре, ведущее к их рассеянию или концентрации“.

Исследования миграции атомов редких газов на изотопном уровне становятся все более актуальными в связи с развитием изотопной геологии и геохронологии.

Если значения возраста, определенные U-He-, K-Ar-, U-Kr-Xe-методами, не согласуются между собой и занижены (или завышены) по отношению к истинному значению, то это в основном объясняется подвижностью атомов редких газов – дочерних продуктов распада – в течение геологического времени существования минералов.

Количественное изучение процессов миграции атомов редких газов в природных объектах необходимо для правильной интерпретации discordантных значений возраста. Это источник информации о термическом прошлом минералов и пород, позволяющий вычислять параметры, определяющие природу метаморфизма – продолжительность и температуру вторичного воздействия.

Многие аномалии изотопного состава редких газов, обнаруженные в земных и космических объектах, невозможно объяснить без учета закономерностей перемещения атомов этих газов. Вопросы миграции атомов благородных газов тесно переплетаются с проблемами происхождения и эволюции Земли.

Таким образом, всемерное развитие теории миграции изотопов в твердых телах диктуется потребностями ядерной геохронологии, гео- и космохимии изотопов. Если в физике твердого тела, несмотря на многочисленные работы по диффузии в сравнительно простых системах, состав и строение которых можно контролировать, до сих пор не существует законченной теории диффузии, то еще сложнее обстоит дело в случае реальных кристаллов – минералов, обладающих разнообразными сложными структурами и химическими составами и многочисленными дефектами разного типа.

Тем не менее многие из достижений, полученных при развитии теории миграции благородных газов в ядерном топливе и в искусственно выращенных кристаллах, можно эффективно использовать и при изучении диффузии газов в естественных минералах.

Глава 1

МИГРАЦИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ УРАНА В МИНЕРАЛАХ*

При делении тяжелых ядер исходное материнское ядро распадается обычно на два осколка соизмеримой массы. Статистический характер процесса деления ядер урана приводит к образованию различных дочерних ядер в диапазоне масс от 70 до 170.

В геохимическом отношении наиболее интересны ядра-осколки, являющиеся стабильными изотопами благородных газов — ксенона и криптона. Уникальная особенность геохимии ксенона и криптона состоит в том, что подавляющая часть этих элементов на Земле сосредоточена в атмосфере. Поэтому в природных минералах, содержащих уран, радиогенные ксенон и криптон накапливаются в количествах, значительно превышающих нерадиогенный фон этих газов. Изотопный состав ксенона и криптона, образующихся при делении, существенно отличается от изотопного состава атмосферных газов (табл. 1, 2). Это позволяет использовать газообразные продукты деления при решении многих геологических, геохимических и космохимических проблем.

Концентрация радиогенных газов в природных объектах определяется двумя противоположно действующими процессами: идет постоянное поступление газа за счет радиоактивного превращения материнских ядер и возможен одновременно непрерывный или эпизодический процесс потерь газа вследствие миграции.

Необходимость изучения миграции ксенона и криптона определяется не только задачами геохронологии или геохимии благородных газов. Урановые и урансодержащие минералы являются интересным объектом изучения механизма миграции, поскольку в их кристаллической структуре образуется целый набор изотопов благородных газов с атомными радиусами от 1.2 Å у гелия до 2.2 Å у ксенона. Структуры таких минералов, как правило, нарушены

* По материалам книги: Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., 1971. — Прим. отв. ред.

Т а б л и ц а 1

Изотопный состав Хе

Источник газа	^{136}Xe	^{134}Xe	^{132}Xe	^{131}Xe	^{130}Xe
Спонтанное деление урана-238	1.00	0.82	0.59	0.082	-
Атмосфера	1.00	1.177	3.032	2.388	0.460

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Источник газа	^{129}Xe	^{128}Xe	^{126}Xe	^{124}Xe
Спонтанное деление урана-238	≤ 0.003	-	-	-
Атмосфера	2.981	0.216	0.0101	0.0108

Т а б л и ц а 2

Изотопный состав Kr

Источник газа	^{86}Kr	^{84}Kr	^{83}Kr	^{82}Kr	^{80}Kr	^{78}Kr
Спонтанное деление урана-238	1.00	0.150	0.0325	-	-	-
Атмосфера	1.00	3.276	0.665	0.666	0.131	0.0203

радиоактивным излучением. Радиационные эффекты в твердых телах и их роль в процессах диффузионного переноса – одна из актуальных проблем физики твердого тела.

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

С о х р а н н о с т ь к с е н о н а и к р и п т о н а в п р и р о д н ы х м и н е р а л а х

Коэффициент сохранности $C = Q_{\text{изм}} / Q_{\text{теор}}$ характеризует степень сохранности радиогенного газа в минерале ($Q_{\text{изм}}$ - найденная экспериментально концентрация газа в минерале, $Q_{\text{теор}}$ - теоретически ожидаемая концентрация радиогенного газа в минерале известного возраста при отсутствии потерь газа). Для расчета $Q_{\text{теор}}$ используются выражения, полученные из закона радиоактивного распада:

$$\begin{aligned} \text{Xe} &= Y_{\text{Xe}} \frac{\lambda_s}{\lambda_\alpha} {}^{238}\text{U} [e^{\lambda_\alpha t} - 1]; \\ \text{Kr} &= Y_{\text{Kr}} \frac{\lambda_s}{\lambda_\alpha} {}^{238}\text{U} [e^{\lambda_\alpha t} - 1]; \\ \text{He} &= 8 {}^{238}\text{U} [e^{\lambda_\alpha t} - 1]. \end{aligned} \quad (1)$$

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

Для установления фактической концентрации радиогенного газа ($Q_{\text{изм}}$) навеска минерала плавилась в вакууме. Радиогенные благородные газы отделялись и очищались от прочих выделенных плавлением газовых компонентов в вакуумной установке Хлопина-Герлинга. Количество радиогенного гелия определяли объемным методом с помощью компрессионного манометра Мак-Леода. Изотопный анализ и количества ксенона и криптона определяли на масс-спектрометре МВ-2302.

Коэффициенты сохранности ксенона и криптона - продуктов спонтанного деления урана-238, а также радиогенного гелия определены в группе урановых (уранинит, настуран) и урансодержащих (танталогитанонобаты, силикаты, фосфаты) минералов (Шуколюков, 1970).

Почти во всех минералах коэффициенты сохранности меньше или значительно меньше единицы. Четко прослеживается следующая закономерность: $C_{\text{Xe}} > C_{\text{Kr}} > C_{\text{He}}$.

Таким образом, урановые и урансодержащие минералы в ходе геологической истории теряют не только гелий (Герлинг, 1939), но и ксенон, и криптон (Шуколюков, 1970). Увеличение коэффициента сохранности по мере увеличения радиуса атомов (от гелия к ксенону) свидетельствует, вероятно, о диффузионном механизме потерь газов минералами.

Обнаруживается тенденция к уменьшению коэффициентов сохранности всех газов по мере увеличения концентрации радиоактивных элементов. Например, коэффициенты сохранности газов в урановых минералах в общем ниже, чем в урансодержащих минералах. В пределах одного минерального класса наблюдается закономерное умень-

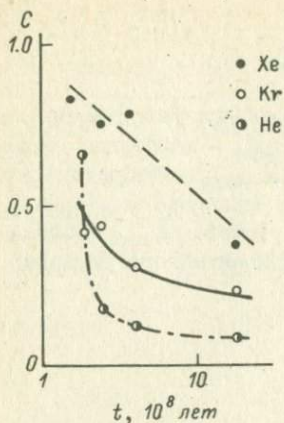


Рис. 1. Зависимость коэффициентов сохранности ксенона, криптона и гелия от возраста уранинитов.

тение коэффициента сохранности с увеличением возраста минерала и концентрации радиоактивного элемента (рис. 1), поскольку при этом повышается доза облучения структуры минералов, а значит, и степень ее радиационной нарушенности.

Таким образом, изучение природной сохранности позволяет сделать вывод о том, что потери газообразных продуктов

деления характерны для большинства исследованных урановых и урансодержащих минералов и вызваны радиационными воздействиями на структуру.

Радиационные эффекты в кристаллических структурах

Под действием ядерного излучения в твердых телах могут образоваться дефекты следующих основных типов (Динс, Виньярд, 1960): 1) вакансии, 2) внедренные атомы, 3) замещения, 4) тепловые клинья и клинья смещения, 5) ионизационные эффекты. Характер дефекта зависит от вида ядерного излучения и физико-химических свойств облучаемого вещества.

При столкновении частиц большой энергии с атомами твердого тела последние могут быть выбиты из занимаемых ими узлов решетки. Энергии такого выбитого атома обычно достаточно для того, чтобы при последующих столкновениях по мере своего движения в решетке сместить узловые атомы. Таким образом, в результате движения частицы с большой кинетической энергией в твердом теле образуют первичные и вторичные вакансии.

Смещенные атомы, теряя кинетическую энергию в результате соударений, тормозятся и оказываются в конечном итоге в междоузлиях решетки в неравновесных положениях. Такие внедренные атомы создают дополнительную деформацию кристаллической решетки. В общем случае атомы, расположенные вблизи внедренного атома, несколько раздвигаются. У металлов атомы, расположенные вблизи вакансии, перемещаются в ее сторону, а у сильно ионных веществ, наоборот, отодвигаются от нее. Эшелби (Eshelby,

1954) показал, что при наличии вакансий и внедренных атомов параметр решетки (α_0) кристалла должен измениться на величину $\Delta\alpha_0$, согласно выражению

$$\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0} = 4\pi \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \left(\frac{n_i C_i + n_v C_v}{V} \right). \quad (2)$$

Здесь n_i, n_v - число атомов внедрения и вакансий; C_i, C_v - постоянные, характеризующие „силу“ соответствующего дефекта; σ - безразмерный коэффициент, характеризующий упругие свойства кристаллической решетки; V - объем тела.

Увеличение параметра решетки, определяемое по смещению линий на рентгенограммах, наблюдалось для многих облученных веществ: алмаза, карбида кремния, кварца, окиси магния, шпинели, сапфира (Primak et al., 1953). Так, облучение циркона дозой $2.5 \cdot 10^{20}$ нейтр./см² приводит к расширению вдоль оси a на 1% и вдоль оси c на 1.4% (Crawford, Wittels, 1956), причем расширение линейно зависит от дозы облучения.

Расчеты полного числа смещенных атомов с учетом первичных и вторичных процессов возможны лишь при введении ряда упрощающих допущений. Часто при таких расчетах используется модель Кинчина и Пиза (1956), хотя, строго говоря, их метод применим лишь к одноатомному веществу.

В окислах число смещенных атомов существенно зависит от вида облучения, но мало меняется от окисла к окислу (табл. 3). По-видимому, различная реакция индивидуальных веществ на облучение, установленная во многих экспериментах, объясняется не только смещением атомов из узлов решетки, но и всем комплексом радиационных нарушений, присущих данным материалам.

Кроме того, число наблюдаемых экспериментально смещений обычно гораздо меньше теоретического их числа. Предполагается (Кинчин, Пиз, 1956), что при максимальной концентрации смещенных атомов, когда ближайшие узлы решетки, окружающие каждый промежуточный атом, остаются еще занятыми, наступает насыщение. По подсчетам Кинчина и Пиза, максимальная концентрация промежуточных атомов в кристаллической решетке не может превышать 5%.

Помимо атомов смещения, дефектность кристаллической структуры при ее облучении может создаваться при таких столкновениях, когда внедренный атом остается на вакантном месте выбитого им атома, т.е. при замещении атомов. Такой механизм дефектообразования оказывается существенным в веществах сложного химического состава с упорядоченной решеткой

При рассмотрении механизма образования названных выше типов радиационных дефектов допускалось, что воздействию подвергаются отдельные атомы. Более реально предположение, что взаимодействуют целые группы атомов. Такая модель радиационных эффектов приводит к представлению о тепловых клиньях (Зейц, 1949) и клиньях смещения (Brinkman, 1954).

Т а б л и ц а 3

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

Соединение	Бомбардировка ^{238}U			Бомбардировка ^{235}U		
	частиц с $E = 4 \text{ МэВ}$	ядром отдачи	суммарно	частицей с атомным номером 40, массой 95, $E = 92 \text{ МэВ}$	частицей с атомным номером 55, массой 137, $E = 65 \text{ МэВ}$	суммарно
Al_2O_3	33	1370	1403	57000	115000	168500
ZrO_2	35	1370	1405	42000	72000	114000
SiO_2	32	1370	1402	88000	160000	248000
BeO	24	1370	1394	58500	119000	177500
UO_2	35	1370	1405	18500	42000	60500
ZrSiO_4	39	1370	1409	-	-	-
ThSiO_4	35	1370	1405	-	-	-

При соударении выбитого атома или первичной ядерной частицы с атомом, находящимся в узле решетки, последний приобретает энергию возбуждения. Возбужденный атом, колеблясь около положения равновесия, передает избыточную энергию своим ближайшим соседям. Такой процесс лавинообразно распространяется во все стороны от центра возбуждения, быстро затухая. Это явление, аналогичное нагреву ограниченной области до высокой температуры, и называется **тепловым клином**. Вероятность упругих столкновений при движении заряженной частицы в матрице резко увеличивается, как только ее энергия становится меньше предельной энергии ионизации E_i . В первом приближении величина E_i численно равна массе движущейся частицы, выраженной в килоэлектронвольтах (Динс, Виньярд, 1960). Значит, при равных энергиях вероятность упругих столкновений для тяжелой частицы выше, чем для легкой частицы.

На некотором этапе замедления упругие столкновения происходят так часто, что тепловые клинья перекрываются и возникает цилиндрическая симметрия тепловых явлений вдоль траектории движения частицы. Энергия частицы, при которой это происходит, тем выше, чем выше атомные номера частицы и атомов решетки. Из-

менение температуры вокруг траектории частицы выражается уравнением:

$$T = T_0 + \frac{Q}{4\pi C d} \frac{1}{Dt} e^{-\frac{\rho^2}{4Dt}}, \quad (3)$$

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

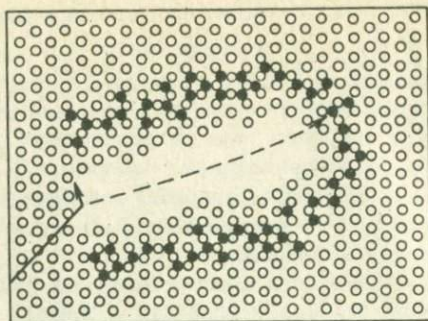
В двуокиси урана осколок деления с энергией 100 МэВ при длине пробега $4 \cdot 10^{-4}$ см может привести к такому нагреву, что через 10^{-11} с после акта деления на расстоянии 10 Å от оси траектории температура 18000° С, а на расстоянии 100 Å - температура 470° С (Ластман, 1964).

По оценке Бринкмана (Brinkman, 1954), плотность вторичных смещений (к л и н а с м е щ е н и я) настолько велика к моменту окончательного замедления частицы, что было бы неправильно рассматривать каждое вторичное смещение независимо от других. Высокая плотность вторичных смещений приводит к плавлению вещества и возникновению турбулентных потоков в стороны от оси движения первичной частицы или атома (рис. 2).

Изображенная на рис. 2 конфигурация неустойчива. Большая часть внедренных атомов и вакансий отжигается. На месте бывшего клина смещения могут остаться разориентированные участки решетки, петлевые дислокации, а также отдельные точечные дефекты.

В твердых телах возможно образование дефектов не только в результате смещения атомов при упругом рассеянии движущихся частиц, но также и за счет ионизации, отрыва электронов. Механизм образования нарушений такого типа для ионных кристаллов предложен Варли (Varley, 1954). При многократной ионизации отрицательный ион может приобрести положительный заряд. Силы кулоновского отталкивания со стороны ближайших положительных ионов могут привести к выталкиванию перезаряженного иона в междоузлие. Подобные смещения атомов могут происходить при облучении низкоэнергетическими частицами и фотонами с энергией ниже порога упругих смещений. Эффект потенциального смещения атомов обнаружен также на кристаллах со смешанными и валентными связями, а в отдельных случаях и на металлических кристаллах (Стародубцев, Кив, 1967).

Потери энергии движущейся частицей за счет ионизации и возбуждения атомов матрицы в основном наблюдаются при высоких энергиях движущихся заряженных частиц (выше порога энергии ионизации). По мере потери энергии вероятность упругих столкновений возрастает, и на последних этапах движения частицы вплоть до полного ее замедления энергия передается при упругих столкновениях непосредственно ядрам атомов матрицы. Такая общая схема взаимодействия ядерного излучения с веществом общепринята, но мнения различных исследователей об относительном вкладе уп-



○ 1 ● 2 — 3 - - - 4

Рис. 2. Клинь смещения по Бринкману (Brinkman, 1954).

1 - обычный атом решетки; 2 - атом, внедренный в междоузлие;
3 - путь первичной частицы; 4 - путь первичного выбитого атома.

ругих и неупругих столкновений в радиационную деструкцию матрицы расходятся.

Так, в работах (Fleischer et al., 1965; Noggle, Steigler 1960) обсуждается ионизационный механизм возникновения следов-треков осколков делящихся ядер, которые можно наблюдать с помощью электронного микроскопа. Согласно таким представлениям, ионизационные потери достигают 99% от общей энергии осколка деления (Goland, Paskin, 1964). Вдоль пути движущегося осколка возникает положительно заряженная цилиндрическая область. В неметаллах при отсутствии свободных электронов положительные ионы смещаются в междоузлие решетки вследствие взаимного отталкивания. Возникает цилиндрическая полость, окруженная несовершенной решеткой с высокой плотностью внедренных атомов. Наличие подобных областей вызывает дифракцию, наблюдаемую с помощью электронного микроскопа.

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

Вероятность возникновения и формы проявления треков зависят от массы и энергии осколков (Fleischer et al., 1967), вещественного состава бомбардируемой среды (Chute, 1967), а также от

структурных особенностей облучаемого материала (Whapham, Makin, 1962).

Последние исследователи с помощью электронного микроскопа показали, что в монокристаллической двуокиси урана треки представляют собой слабоконтрастные темные линии с очень контрастными участками, определенными авторами как скопление петлевых дислокаций или точечных дефектов. В поликристаллической двуокиси урана треки проявляются в форме светлых контрастных линий шириной до 100 Å. По мере увеличения размеров зерен контраст треков ослабевает и уменьшается их число. При диаметре зерен 150 Å облик треков такой же, как и в монокристаллической двуокиси урана.

Вафем и Макин полагают, что в мелкозернистых агрегатах границы зерен отражают энергию, рассеивающуюся вокруг траектории движущегося осколка в форме низкоэнергетических электронов и экситонов или фотонов. Энергии, экранированной таким образом в области трека (размеры этой области зависят от размеров зерен), как показывает расчет, достаточно для плавления двуокиси урана при размере зерен ~ 100 Å.

Изменение структуры минералов при облучении

Пока еще нет способа количественной оценки стабильности структуры искусственных и природных соединений при облучении, однако найдены качественные критерии для предсказания степени и характера ожидаемых радиационных нарушений кристаллической структуры.

Лучше всего исследованы явления, связанные с метамиктизацией первоначальной структуры природных минералов. Впервые предположение о связи метамиктных превращений с радиоактивными эманациями высказал Хамберг в 1914 г. (цит. по: Pabst, 1952). Позднее, в 1924 г., Гольдшмидт сформулировал три основных условия, необходимых для проявления метамиктности:

- 1) исходная кристаллическая структура должна иметь слабо выраженные ионные связи и подвергаться гидролизу;
- 2) в структуре должны присутствовать ионы одного или нескольких элементов, способных к проявлению различных валентных состояний;
- 3) кристалл должен подвергаться радиоактивному облучению извне или за счет внутреннего источника.

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

Явление метамиктности наиболее характерно для урансодержащих силикатов и сложных окислов - титанотанталолиобатов. Степень метамиктности - степень нарушенности первоначальной кристалли-

ческой структуры минералов - зависит от химической природы атомов, слагающих решетку, а также от стереохимии кристалла.

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

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

Существенным фактором, определяющим свойства кристаллической структуры при облучении, является и тип аниона. Если для силикатов обычно характерен переход в метамиктное состояние под действием облучения, то минералы класса фосфатов, ванадатов и арсенатов сохраняют свою кристаллическую структуру при облучении даже очень высокими дозами и не встречаются в природе в метамиктном состоянии.

Отсутствие двойного лучепреломления и рентгеноаморфность минералов в метамиктном состоянии позволяют проводить аналогию со стекловидным состоянием вещества. Появление стеклоподобной разупорядоченности структуры при облучении можно объяснить действием тепловых клиньев и клиньев смещения. При быстром охлаждении перегретых участков решетки происходит закаливание разупорядоченного состояния.

Подобная аналогия позволяет характеризовать степень метамиктности минералов с использованием теоретических представлений о стеклообразном состоянии вещества. Образование стекла характерно для веществ с ковалентными связями, характеризующимися низким координационным числом. Такие направленные химические связи создают трехмерные сетки, повышающие вязкость жидкости и препятствующие ее кристаллизации. Напротив, вещества с ионными металлическими и ван-дер-ваальсовскими связями неспособны к переходу в стеклообразное состояние. Джонс (Jones, 1956) предложил считать параметр Z/α^2 (где Z - заряд катиона, α - расстояние между центрами катиона и иона кислорода) характеристикой степени ковалентности связи окислов. Максимальные значения Z/α^2 соответствуют стеклообразующим окислам. Как раз для них характерно также метамиктное состояние. По мере уменьшения параметра Z/α^2 понижается вероятность появления стеклообразного и метамиктного состояний. Природные минералы качественно следуют этой закономерности.

Исследование закономерностей миграции газообразных продуктов деления в минералах

В урановых минералах образуются изотопы не только продуктов деления – ксенона и криптона, но также в ходе других ядерных процессов (см. далее) изотопы гелия, неона и аргона. В распоряжении исследователя, таким образом, оказывается целый набор мигрирующих элементов одного и того же химизма, но с разными атомными размерами. Это дает возможность более глубокого изучения механизма миграции.

Урановые минералы

Были исследованы два акцессорных уранинита из Карелии и один настуран из Средней Азии. Уранинит и настуран – безводные окислы урана. Оба минерала по химическому составу очень близки. Их главные составные части – закись урана (UO_2) и окись урана (UO_3), причем величина отношения UO_2 к UO_3 – функция времени. Общая формула – UO_x , где x меняется в пределах от 2,16 до 2,96. Минералы обладают кубической кристаллической решеткой флюоритового типа. Отличие уранинита от настурана носит генетический и морфологический характер.

Радиогазовые газы выделяли из минералов одним из двух вариантов термического отжига: методом изохронного ступенчатого отжига и методом непрерывного линейного повышения температуры („темперинг“). Результаты экспериментов по выделению ксенона и криптона методом ступенчатого отжига представлены в форме зависимости кумулятивного выхода газа F от температуры (рис. 3). Значения F получены последовательным суммированием выделенных

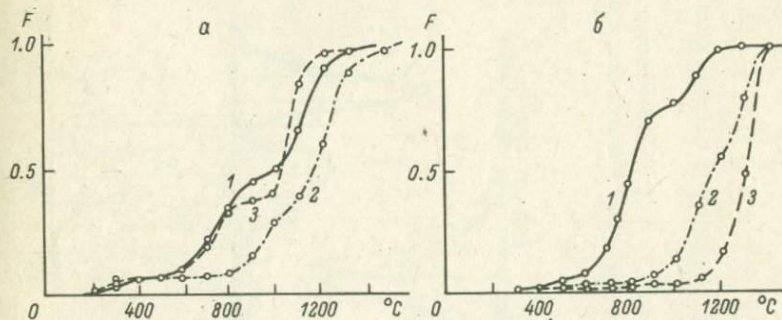
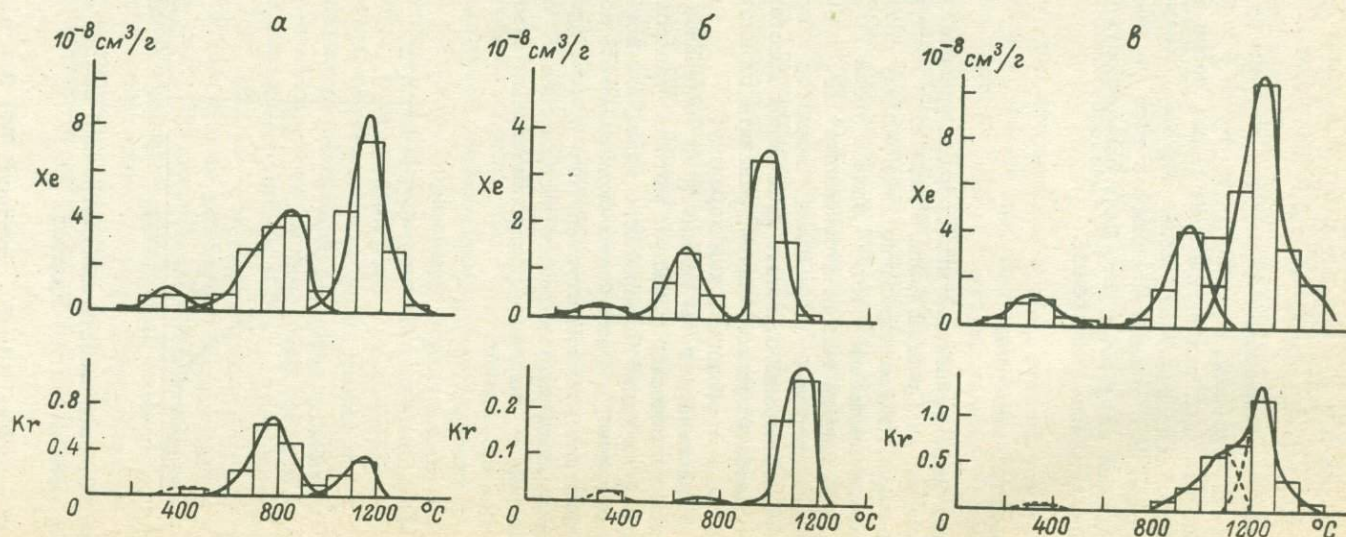


Рис. 3. Зависимость кумулятивного выхода F от температуры для ксенона (а) и криптона (б).

1 – уранинит БЛ; 2 – уранинит МФ; 3 – настуран Г-1.



3437

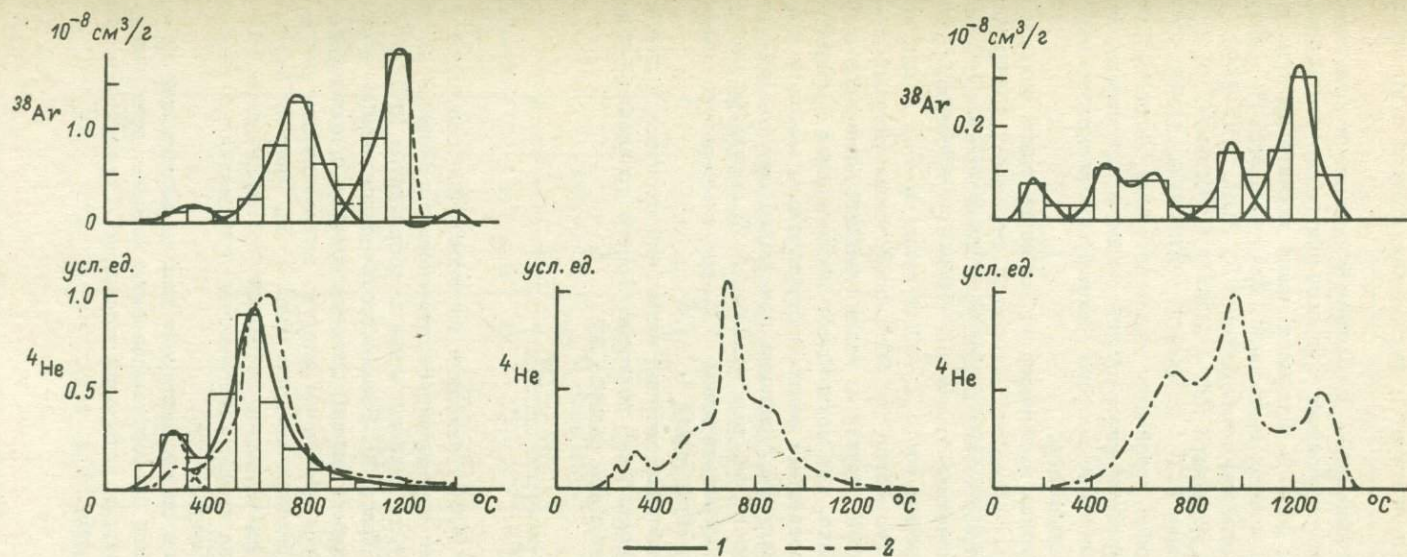


Рис. 4. Дифференциальные кривые выделения ксенона, криптона, аргона-38 и гелия-4 при отжиге уранинита БЛ (а), настурана Г-1 (б) и уранинита МФ (в).

1 — ступенчатый отжиг; 2 — отжиг методом темпинг.



в температурных фракциях количеств газа. Характер зависимости F от температуры свидетельствует о нескольких стадиях в процессе выделения газа.

На рис. 4 кривые выделения радиогенных ксенона и криптона сопоставлены с соответствующими кривыми для гелия-4 и аргона-38 (Герлинг, Шуколюков, 1959). Для всех газов характерны три основных максимума на кривых выделения. Для уранинита БЛ максимумы находятся в диапазоне температур 200–300, 700–800, 1100–1200° С, для уранинита МФ – 200–300, 900–1000, 1200–1300° С, для настурана Г-1 – 200–300, 600–700, 1000–1100° С. Таким образом, наиболее устойчиво температурный диапазон воспроизводится от минерала к минералу для первого максимума, положение третьего и особенно второго максимумов несколько варьирует для различных минералов.

Тот факт, что кинетика выделения радиогенных газов одинакова для трех исследованных образцов минералов, отражает, по-видимому, близость их кристаллических структур и химических составов. Примечательно, что кинетика выделения газов с существенно различными радиусами атомов (от 1.2 Å для гелия до 2.2 Å для ксенона) очень похожа. Это могло бы быть следствием фазовых изменений кристаллической структуры исследованных минералов в процессе их отжига. Однако, как показывают исследования Амбарцумяна и др. (1961), проведенные рентгеноструктурным методом при отжиге минералов в вакууме, уранинит при нагревании от 100 до 1100° С не претерпевает фазовых изменений. В структуре настурана, первоначально соответствующей UO_2 , при температуре выше 700° С появляются слабые линии U_3O_8 .

Для определения значения энергии активации процесса выделения радиогенных газов использовано решение второго уравнения Фика для случая диффузии из шара радиуса r :

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 Dt}{r^2}\right). \quad (4)$$

По таблицам (Лыков, 1952) находили величины Dt/r^2 ; соответствующие экспериментально определенным значениям F . Энергию активации рассчитывали по углу наклона линии в координатах $\lg Dt/r^2 - 1/T$, поскольку $D = D_0 e^{-E/RT}$ (рис. 5). Возможность аппроксимации экспериментальных точек прямой линией свидетельствует о процессах, определяемых единичным значением энергии активации или узким спектром энергий в пределах каждого максимума. Энергия активации выделения гелия определялась по смещению максимумов скорости его выделения на кривых, полученных при различных скоростях повышения температуры.

В двух уранинитах и одном настуране для коррелирующих по температуре максимумов скорости выделения ксенона, криптона, аргона-38 и гелия энергия активации одинакова в пределах погрешности эксперимента (табл. 4).

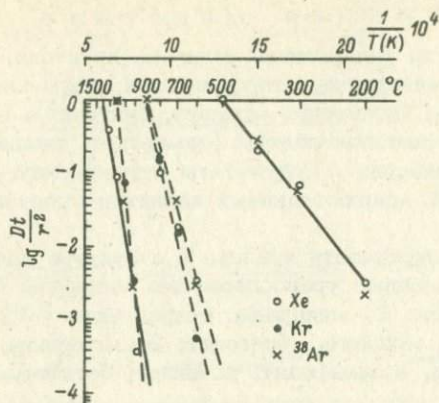


Рис. 5. Определение энергии активации выделения аргона-38, ксенона и криптона из уранинита БЛ.

Т а б л и ц а 4

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

Минерал	Газ	200-400° С		600-900° С		1000° С	
		E, ккал/моль	доля газа, %	E, ккал/моль	доля газа, %	E, ккал/моль	доля газа, %
Уранинит БЛ	Xe	14.7±4.4	6	42±13	41	66±20	53
	Kr	-	-	46±14	64	110±30	29
	Ar	14.7±4.4	5	25±14	54	110±30	41
	He	17.0±5.0	5	29±8	88	-	7
Уранинит МФ	Xe	13.5±4.0	8	55±16	25	75±22	67
	Kr	-	2	64±19	24	82±25	74
	Ar	-	8	86±26	42	110±30	50
	He	-	1	59±19	86	500	13
Настуран Г-1	Xe	12.5±3.7	7	29±8	32	43±13	63
	Kr	-	-	-	-	64±19	100
	He	8.5±2.5	10	37±11	83	-	7

Урансодержащие минералы

Кинетика выделения радиогенных ксенона, криптона, неона и гелия исследована для минералов, относящихся к двум классам соединений: I – фосфатам (ксенотим, монацит, бритолит); II – сложным окислам – титанотанталониобатам (самарскит, хлопинит, ампангабит, бетафит, браннерит). Результаты ступенчатого отжига иллюстрируют сложный, многостадийный характер выделения газов (рис. 6).

По признаку сохранности ксенона в структуре при прогреве до 1300°C исследованные урансодержащие минералы можно разделить на две группы: 1) минералы, сохранившие 50% и более ксенона, – ксенотим, монацит, бритолит; 2) минералы, сохранившие менее 5% ксенона, – самарскит, хлопинит, бетафит, ампангабит, браннерит.

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

Фосфаты (ксенотим YPO_4 , монацит CePO_4 , бритолит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_5[\text{F}(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3]$). Исследованные фосфаты имеют одинаковый возраст, близкое содержание урана, но коэффициенты сохранности гелия и ксенона для них существенно различны (табл. 5).

При отжиге ксенотима заметное выделение ксенона начинается при температуре более 1000°C . При более низких температурах выход ксенона менее 2% от общего его количества в минерале. При 1325°C остается невыделенным из структуры ксенотима ~85% радиогенного ксенона. Для отжига оставшегося в минерале газа потребовалась бы энергия активации более 120 ккал/моль.



Рис. 6. Кумулятивный выход F ксенона (а) и криптона (б) при отжиге урансодержащих минералов.

1 – бетафит; 2 – монацит; 3 – браннерит; 4 – хлопинит; 5 – самарскит; 6 – ампангабит; 7 – ксенотим; 8 – бритолит.

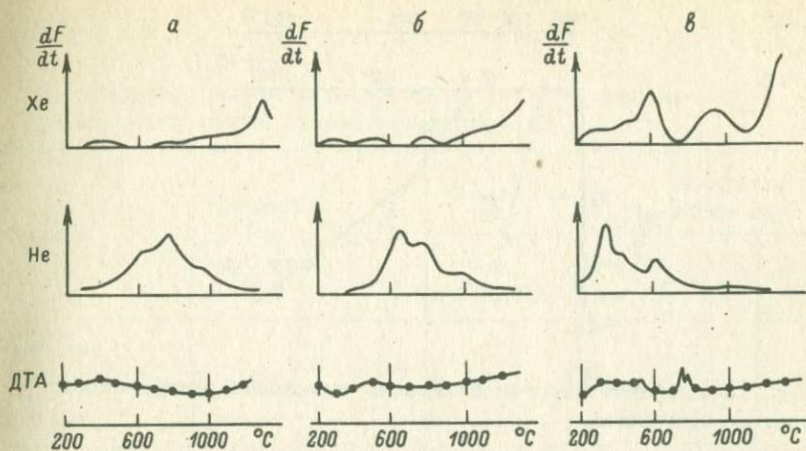


Рис. 7. Кинетика выделения радиогенных ксенона и гелия, а также результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) минералов класса фосфатов.

а - монацит; б - ксенотим; в - бритолит.

Т а б л и ц а 5

Природная сохранность радиогенных гелия и ксенона в урансодержащих фосфатах

Минерал	Возраст по Pb/U , млн. лет	U , %	Концентрация		Коэффициент сохранности	
			He, $см^3/г$	Xe, $10^{-9} см^3/г$	C_{He}	C_{Xe}
Ксенотим	1950	0,818	0,71	2730	0,183	0,90
Монацит	1950	0,458	2,09	2400	0,498	0,90
Бритолит	1800	0,264	0,158	626	0,132	0,185

Гелий практически весь выделяется при температуре менее $1200^{\circ}C$ (рис. 7). Для гелия характерен широкий спектр энергий, однако проявляется основной максимум выхода в области $600^{\circ}C$, которому соответствует энергия активации $26,2$ ккал/моль. На кривой ДТА (дифференциально-термического анализа) не фиксируются характерные тепловые эффекты. По-видимому, ксенотим не претерпевает существенных изменений в процессе отжига. Незначительный экзотермический провал в области $200^{\circ}C$, возможно, вызван потерей при прогреве сорбированной воды.

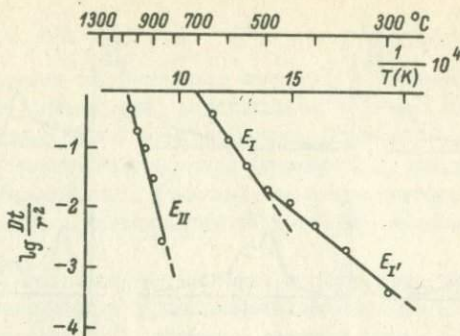


Рис. 8. Определение энергии активации выделения радиогенного ксенона из бритолита.

$$E_I = 14, \quad E_{II} = 26, \quad E_{III} = 66 \text{ ккал/моль.}$$

Кинетика выделения ксенона из монацита во многом аналогична кинетике выделения из ксенотима (рис. 7). При 1000°C выделяется лишь 5% радиогенного ксенона, при 1325°C — около 25%. Так же как и в ксенотиме, выделение 75% газа требует энергии активации более 120 ккал/моль. Выход гелия наблюдается в широком диапазоне температур, что вызвано спектром значений энергии активации выделения. Характерный максимум скорости выделения, соответствующий основному состоянию гелия в монаците, находится в области температуры 800°C . Энергия активации выделения гелия из этого состояния 30,3 ккал/моль. На кривой ДТА нет четких тепловых эффектов.

В отличие от кинетики выделения ксенона из предыдущих минералов, кинетика выделения ксенона из бритолита при его отжиге свидетельствует о большой подвижности газа в структуре минерала (рис. 7). В температурном диапазоне до 1300°C выделяется около 50% радиогенного ксенона, причём половина количества этого газа отжигается уже при $300\text{--}600^\circ\text{C}$. Энергии активации выделения радиогенного ксенона, определенные для максимумов выхода газа, составили 14, 26, 66 (рис. 8) и более 120 ккал/моль (последняя — для не выделенной нагреванием доли радиогенного ксенона).

Характер выделения гелия из бритолита свидетельствует о спектре энергий (рис. 7). Почти весь гелий выделяется в температурном диапазоне $200\text{--}600^\circ\text{C}$, т.е. в том же интервале, что и низкотемпературная доля ксенона. На кривой ДТА отмечается растянутое экзотермическое поднятие в области $200\text{--}500^\circ\text{C}$ и экзотермические пики при температурах 530, 720 и 760°C . Сдвоенный пик при температурах 720 и 760°C находится в характерной области перехода в кристаллическое состояние боль-

Т а б л и ц а 6

Природная сохранность радиогенных гелия и ксенона
з минералах класса титанотанталониобатов

Минерал	Возраст по Pb/U, млн. лет	U, %	Концентрация		Коэффициент сохранности	
			He, см ³ /г	Xe, 10 ⁻⁹ см ³ /г	C _{He}	C _{Xe}
Хлопинит, Забайкалье	140	6.67	1.12	178	0.92	0.936
Бетафит, Забайкалье	140	17.5	1.05	163	0.355	0.881
Самарскит-А, Байкал	330	5.48	0.75	380	0.365	0.878
Ампангабеит, Украина	1950	9.9	2.21	650	0.079	0.214

шинства метамиктных минералов (Амбарцумян и др., 1961). Такой переход сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом в узком температурном интервале и прекращением газовой выделения. Указанный двоякий эффект в бритолиите соответствует прекращению выделения ксенона и гелия, но проявлен довольно слабо. Можно предположить, что метамиктизация в незначительной степени затронула первоначальную структуру бритолиита. Явление метамиктности нехарактерно для фосфатов, однако появление в бритолиите дополнительного аниона (SiO_4) слабой кислоты может способствовать частичному переходу в метамиктное состояние.

Сложные окислы. Группа титанотанталониобатов, широко распространенная в природе, является одной из наиболее сложных в минералогии. Установлена их изоструктурность с окислами, и поэтому состав минералов этой группы изображают в виде $A_m B_p X_q$. В группах А и В объединены катионы, близкие по размеру: в группе А - катионы с ионными радиусами 0.9-1.1 Å и более (Ca, Na, Y, TR, Th, U), в группе В - катионы с ионными радиусами 0.7-0.8 Å (Ti, Nb, Ta, W).

Природная сохранность радиогенного гелия и ксенона иллюстрируется табл. 6. Содержание урана в четырех разновозрастных исследованных титанотанталониобатах - одного порядка. Коэффициенты сохранности радиогенных ксенона и гелия существенно различны.

Значительное выделение радиогенных ксенона и криптона при отжиге хлопинита начинается в области температур 800-850° С. Максимум выхода газов наблюдается при 100-1000° С (рис. 9),

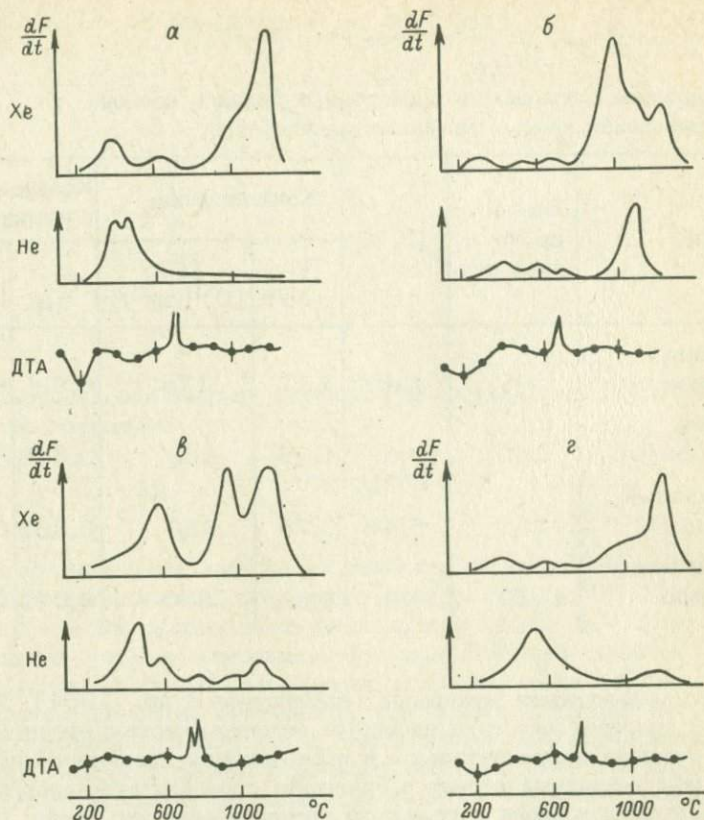


Рис. 9. Кинетика выделения радиогенных ксенона и гелия, а также данные ДТА для минералов класса титанотанталониобатов.

а - бетафит; б - хлопинит; в - самарскит; г - ампангабеит.

причем в этой температурной области выделяется около 80% всего газа (поведение ксенона и криптона при отжиге хлопинита в общих чертах аналогично). Энергия активации выделения газов в температурной области 900-1000° С составляет 81 ккал/моль для ксенона и 65 ккал/моль для криптона.

Выделение газов в температурном интервале 1000-1300° С происходит с энергией активации около 150 ккал/моль (рис. 10).

Выделение гелия при отжиге хлопинита методом „темперинг“ подобно выделению ксенона и криптона (рис. 9). Около 25% гелия выделяется при температуре менее 700° С, остающийся гелий мигрирует с большой энергией активации (около 150 ккал/моль), причем максимум скорости выделения соответствует 1100° С. На

кривой ДТА проявляются два характерных тепловых эффекта: эндотермический эффект при 200°C и интенсивный экзоэффект (700°C), свидетельствующий о существенно метамиктной структуре исследованного образца. В температурной области, отвечающей отжигу метамиктного состояния, газовыделение прекращается.

При отжиге бетафита в области температур менее 700°C отмечается два максимума выделения ксенона (криптона) (рис. 9). С этими состояниями связано около 10% количества обоих газов. Основное же количество ксенона (криптона) выделяется в диапазоне $800\text{--}1300^{\circ}\text{C}$. Максимумы газовыделения у криптона при 1070°C , у ксенона — при 1200°C .

Энергии активации выделения ксенона и криптона из первых двух состояний близки и составляют 18 и 59 ккал/моль. Выделение основных количеств ксенона и криптона происходит с энергией активации 92 и 74 ккал/моль соответственно (рис. 10).

Почти весь гелий выделяется, как показывают исследования методом „темперинг“ (рис. 9), при температурах менее 700°C , т.е. до отжига метамиктного состояния минерала. На кривой ДТА присутствует интенсивный пик, соответствующий экзоэффекту, вызванный процессом дегидратации минерала. Так же как и в хлопините, в бетафите при достижении температуры отжига метамиктного состояния имеется перерыв в выделении всех исследованных газов. Диапазон энергии выделения основных количеств гелия — по смешению характерных точек на гелиеграммах — составляет 33–57 ккал/моль.

При отжиге самарскита наблюдаются три максимума на кривых выделения ксенона (криптона) (рис. 9). На кривой ДТА имеется sdвоенный пик в температурном интервале $730\text{--}760^{\circ}\text{C}$, свидетельствующий о выделении тепла при отжиге метамиктного состояния. Подобное явление при отжиге метамиктного состояния наблюдал также Амбарцумян и др. (1961), однако причина этого „раздвоения“ экзоэффекта остается неясной.

Низкотемпературные максимумы выделения радиогенных ксенона и криптона соответствуют миграции газов в метамиктной среде с энергией активации 30 ккал/моль. Выделение газов при температуре выше точки метамиктного перехода характеризуется двумя энергиями активации процесса — 84 и 131 ккал/моль, причем значения энергии активации одинаковы для ксенона и криптона (рис. 10).

Выделение радиогенного гелия (рис. 9) происходит в два этапа: в температурном интервале $450\text{--}550^{\circ}\text{C}$ с энергией активации 29–41 ккал/моль и в области $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ с энергией активации 155 ккал/моль. До отжига метамиктного состояния выделяется из минерала 70% всего гелия.

Из ампангабейта (рис. 9, 10) основное количество ксенона (криптона) выделяется при температурах более 800°C . Кривые выделения при меньших температурах (5–7% количества газа) имеют два максимума скорости выделения, которым соответствуют энергии активации 23 и 46 ккал/моль для обоих газов. При бо-

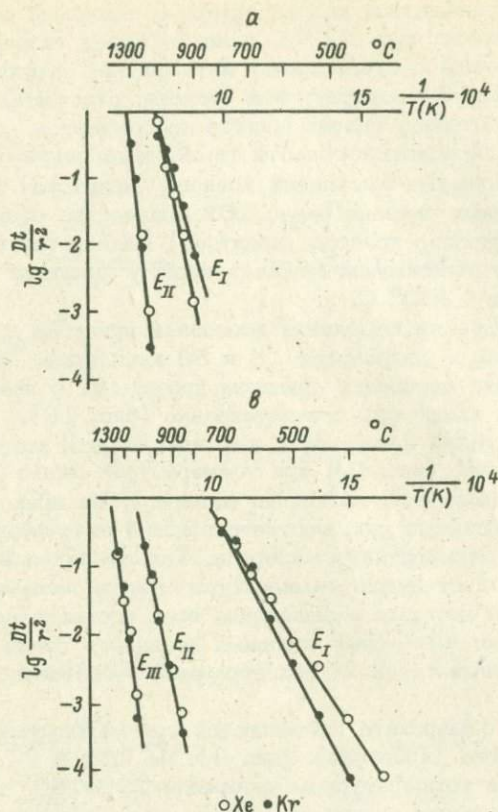


Рис. 10. Определение энергии активации (E_I, E_{II}, E_{III} , ккал/моль) выделения радиогенных ксенона и криптона при отжиге титанотанталонобиатов.

а - хлопинит (ксенон - $E_I=81, E_{II}=153$; криптон - $E_I=65, E_{II}=153$); б - бетафит (ксенон - $E_I=18, E_{II}=59, E_{III}=92$; криптон - $E_I=18, E_{II}=59, E_{III}=74$); в - самарскит (ксенон - $E_I=30, E_{II}=84, E_{III}=131$; криптон - $E_I=34, E_{II}=84, E_{III}=131$); г - ампангабит (ксенон - $E_I=24, E_{II}=46, E_{III}=82$; криптон - $E_I=21, E_{II}=46, E_{III}=82$).

лее высоких температурах кинетика выделения ксенона и криптона также одинакова. Максимум скорости выделения обоих газов наблюдается при 1200°C . Этому энергетическому состоянию соответствует энергия активации 82 ккал/моль.

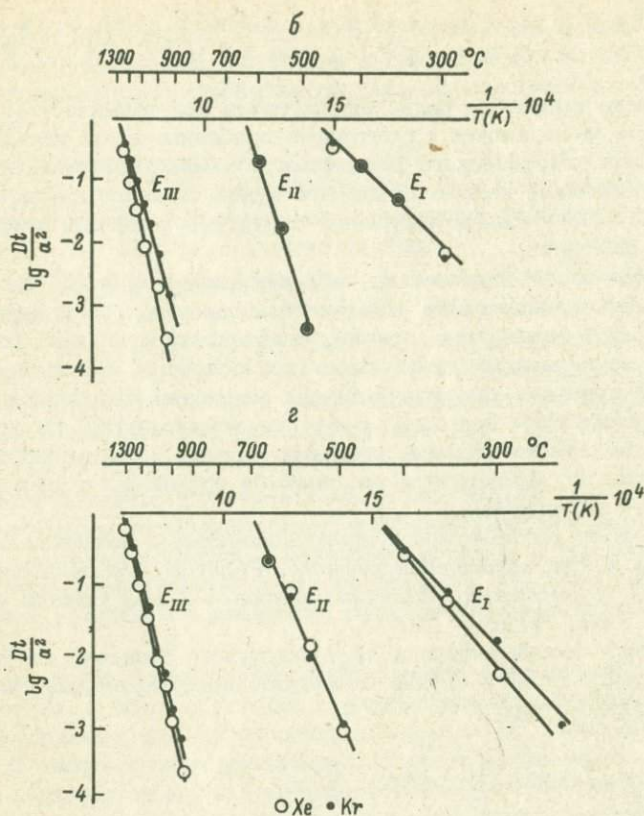


Рис. 10 (продолжение).

Гелий при отжиге ампангабеита выделяется в два этапа. До отжига метамиктного состояния мигрирует из структуры 90% количества гелия (энергия активации 44 ккал/моль). Второй максимум выделения гелия проявлен гораздо слабее при температуре 1150° С. В этом температурном диапазоне выделяется весь остающийся гелий.

Экзотермический эффект на кривой ДТА свидетельствует об отжиге метамиктного состояния при 730° С. В этой температурной области практически прекращается выделение гелия, ксенона (криптона).

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

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

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что при отжиге урановых минералов кинетика выделения ксенона, криптона, аргона-38 и гелия очень похожа, практически одинакова (см. рис. 4). Каждый из названных газов имеет три основных максимума выделения. В пределах каждого минерала максимумы выделения всех газов проявляются при одних и тех же температурах. Энергий активации выделения ксенона, криптона, аргона-38 и гелия для коррелирующих по температуре максимумов одинаковы в пределах погрешности определения.

Этот факт несовместим с представлениями о движении единичного атома в кристаллической решетке. Радиусы атомов исследованных газов существенно различны: ксенон - 2,18, криптон - 1,98, аргон - 1,92, гелий - 1,22 Å.

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

$$D = (\gamma \alpha_0^2 \nu \exp \frac{\Delta S}{R}) \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (5)$$

где γ - константа, зависящая от геометрии решетки; α_0 - параметр решетки; ΔS - энтропия диффузии; ν - эффективная частота колебаний внутреннего атома около положения равновесия; ΔH - энтальпия активации диффузии; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Эффективная частота колебаний атома ν и энтальпия активации ΔH зависят от индивидуальных свойств диффундирующего атома: с увеличением его массы и размера уменьшается ν и возрастает ΔH , что в итоге приводит к уменьшению коэффициента D . Следовательно, коэффициенты диффузии должны были бы подчиняться соотношению: $D_{\text{Xe}} < D_{\text{Kr}} < D_{\text{Ar}} < D_{\text{He}}$. К подобному же выводу об относительной скорости диффузии газов приводит модель диффузии в виде однократного скачка (кинетика первого порядка).

Экспериментальные данные многих авторов хорошо согласуются с этими классическими представлениями. В качестве примера сошлемся лишь на некоторые работы по изучению диффузии благородных газов в различных материалах.

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

Глайд и Мэйн (Glyde, Mayne, 1965) вводили гелий и аргон в магний путем ионной бомбардировки. При последующем изотермическом отжиге найдены энергии активации диффузии гелия и аргона: 39 и 52 ккал/моль соответственно.

Различия в массе диффундирующих атомов принципиально должны приводить к различию в коэффициентах диффузии изотопов одного газа. Но этот эффект можно экспериментально зафиксировать только для легких элементов, у которых относительная разность масс изотопов велика. Глайд и Мэйн оценили различия в коэффициентах диффузии изотопов гелия и аргона: $D_{3He}/D_{4He} \leq 1.095 \pm 0.020$; $D_{38Ar}/D_{40Ar} \leq 1.010 \pm 0.005$.

В работе Линднера и Матцке (Lindner, Matzke, 1959) показано, что относительные скорости диффузии криптона, ксенона и радона в U_3O_8 уменьшаются в названном порядке, тогда как энергии активации увеличивается в том же порядке. Эта зависимость объясняется различием в величинах атомных радиусов исследованных газов.

Найденные экспериментально коэффициенты сохранности гелия, неона, аргона, криптона, ксенона в радиоактивных минералах и породах (Шуколюков, 1970; Ашкинадзе и др., 1973) явно свидетельствуют об относительном увеличении скорости диффузии от ксенона к гелию. Следовательно, и в природных минералах в естественных условиях, так же как и в искусственных веществах, возможно проявление классического механизма объемной диффузии.

Почему же в экспериментах по термическому отжигу природных урановых минералов наблюдается полная аналогия кинетики выделения газов с существенно различными атомными радиусами?

Можно это объяснить, если предположить, что характер выделения газов из минералов определяется большим числом различных нарушений структуры, характерных для урановых минералов и являющихся коллекторами-ловушками для мигрирующих газов. Впервые эта концепция была выдвинута Робертсоном (цит. по: Carrol, 1965).

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

Таким образом, при высокой концентрации нарушений в твердом теле кинетика выделения газа из него определяется вероятностью

двух конкурирующих процессов: попадания в ловушку и извлечения из нее (или отжига самого дефекта-ловушки).

При изучении миграции газообразных продуктов деления в ядерном топливе и ядерных материалах, а также благородных газов иного происхождения в сильно нарушенных радиацией искусственных материалах обычно придерживаются подобной точки зрения.

Аномальная (не классическая диффузионная) кинетика выделения благородных газов может быть результатом действия различных механизмов задержки (trapping) миграции атомов газа.

Наиболее вероятен процесс задержки миграции дефектами следующих видов:

- 1) радиационными нарушениями кристаллической решетки;
- 2) естественными дефектами кристаллического строения;
- 3) границами зерен в поликристаллических структурах;
- 4) образованием комплексов атомов, газовых пузырьков.

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

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

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

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

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

Мак-Ивен и Морел (MacEwan, Morel, 1966), исследуя миграцию ксенона в монокристалле двуокиси урана, пришли к следующим выводам.

1. Явление задержки мигрирующих газов ловушками имеет место.
2. При малых дозах облучения образцов эффект „ловушки“ обусловлен пористостью матрицы.

3. Доля ксенона, захваченного ловушками при низкотемпературном облучении ($< 400^\circ \text{C}$), увеличивается до 75% при 10^{17} актах деления в 1 см^3 и затем уменьшается до 50% при увеличении дозы облучения до 10^{18} актов деления в 1 см^3 .

4. Захваченные атомы могут быть извлечены из малых ловушек быстрее, чем из больших.

Де Брюин и Кайрайтис (De Bruin, Kairaitis, 1966) на основании исследования облученных керамических материалов предлагают иную трактовку поведения инертных газов — модель динамической среды (dynamic medium model). В противоположность концепции дефектов-ловушек их гипотеза сводится к тому, что любой диффундирующий атом мигрирует с нормальной скоростью по ненарушенной кристаллической решетке и ускоряет свое движение в матрице с нарушениями. Так как количество нарушений уменьшается во времени при нагреве, то соответственно меняется и скорость миграции атомов газа. Де Брюин и Кайрайтис категорически не отрицают возможности задержки миграции газа нарушениями, но считают, что это явление имеет место лишь в очень плотных поликристаллических образцах при миграции в процессе облучения. Главным аргументом в пользу своей модели авторы считают факт уменьшения скорости относительного выхода газа по мере длительного прогрева образца.

С точки зрения сторонников модели дефектов-ловушек первоначальный быстрый выход газа является результатом увеличения числа единичных атомов, не попавших в ловушки, а последующее уменьшение скорости выделения газа объясняется особенностями отжига дефектов-ловушек или движением газа в форме скоплений атомов или пузырьков. Модель Де Брюина и Кайрайтиса не может объяснить уменьшения относительного выхода при увеличении дозы облучения, т.е. при увеличении числа дефектов в кристаллической решетке.

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

Эллеман, Эшелби и др. (Elleman et al., 1969; Eshelby, 1954) сумели выяснить независимое действие естественных дефектов, радиационных нарушений и концентрации газа на миграцию благородного газа в кристаллической структуре. В качестве среды диффузии они использовали искусственные кристаллы CsJ. Применены различные методы введения ксенона в кристаллическую решетку.

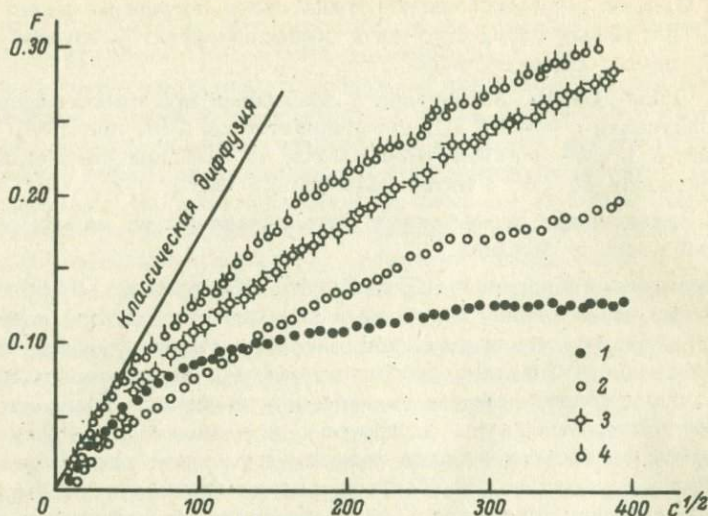
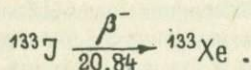


Рис. 11. Выделение ксенона при различном уровне естественной нарушенности кристалла иодида цезия (изотермический отжиг при температуре 400°C).

1 - максимально нарушенный кристалл; условия отжига дефектов:
 2 - 400°C , 30 мин; 3 - 475°C , 30 мин; 4 - 550°C , 30 мин.

1. Добавки Cs^{133}J в расплав, из которого выращивали кристаллы Cs^{127}J . В этом случае ксенон образовывался по реакции



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

3. Облучение быстрыми нейтронами CsJ . Ксенон образовывался вследствие реакции $^{133}\text{Cs}(n, p)^{133}\text{Xe}$.

4. Захват стабильных изотопов ксенона во время роста кристалла при высоком парциальном давлении газа (около 1 атм). Максимальная атомная концентрация ксенона в структуре CsJ в этом случае $(1-5)10^{-4}\%$.

При отжиге ненарушенного кристалла CsJ , содержащего мало ксенона, диффузия газа идет в соответствии с классическим механизмом. При изотермическом отжиге относительный выход ксенона линейно зависит от \sqrt{t} (t - время отжига) при условии $F < 30\%$.

На графике Аррениуса экспериментальные точки также ложатся на прямую линию. Определенные в этом эксперименте параметры диффузии используются в дальнейшем как исходные, отправные данные для установления отклонений от классического механизма диффузии.

Высокая концентрация естественных дефектов в кристалле создавалась путем подбора соответствующих условий кристаллизации. Далее кристаллы отжигались для получения нужной степени нарушения. Затем, после накопления в структуре достаточных количеств ^{133}Xe определялась зависимость относительного выхода ксенона при изотермическом отжиге кристаллов $[\text{Cs}]$ с различной концентрацией естественных дефектов (Elleman et al., 1969) (рис. 11).

Результаты этого эксперимента позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, естественные дефекты действуют как ловушки мигрирующего газа. Если основное количество ксенона образуется до того, как нарушается кристаллическая решетка, то при последующей миграции ксенона эффект задержки атомов газа возрастает. Во-вторых, истинной диффузии больше соответствуют начальные стадии отжига. Этот вывод является аргументом против модели динамической среды (De Bruin, Kairaitis, 1966).

Введение в структуру иодида цезия радиационных нарушений также привело к снижению коэффициента диффузии ксенона. Однако кинетика отжига газа в структурах с естественными и радиационными дефектами оказалась различной. Для объяснения этого различия Эллеман использовал представление о стабилизации дефектов атомами газа. На стабилизацию радиационных дефектов атомами благородных газов указывает также Матцке (Matzke, 1969). В работе Матцке термическому отжигу подвергались три типа кристаллов KCl :

- 1) с низкой концентрацией нарушений структуры и ксенона (около 10^{-5} ат. %);
- 2) с высокой концентрацией нарушений и низкой концентрацией ксенона;
- 3) с высокой концентрацией нарушений и ксенона (около 3 ат. %).

Техника ионной бомбардировки позволяет вводить атомы ксенона в структуру KCl и вызывать в ней радиационные нарушения.

Сравнение результатов изохронного отжига кристаллов первого и третьего типов свидетельствует о большом эффекте задержки ксенона.

В кристаллах второго типа задержка газовой выделению невелика, так как нет стабилизирующего эффекта атомов ксенона. Высокая концентрация нарушений в кристаллах второго типа создавалась бомбардировкой ионами азота, хлора, водорода. Матцке полагает, что эти газы не стабилизируют дефекты в структуре хлористого калия. Ярко выраженный эффект задержки миграции ксенона в кристаллах третьего типа в равной мере может быть проявлением взаимодействия газ-радиационное нарушение и газ-газ. В экспериментах Матцке относительный эффект этих взаимодействий неразличим.

Эллеман и др. (Elleman и др., 1969) варьировали концентрацию ксенона от $9 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^{14}$ ат/см³ при неизменном уровне нарушенности структуры иодида цезия. При максимальной концентрации ксенона измеренные коэффициенты диффузии при всех температурах оказались на порядок ниже значений коэффициента при классической диффузии. Авторы полагают, что при высокой концентрации газа мигрируют безатомные агрегаты. Эффект взаимодействия (притяжения) внедренных атомов газа, приводящий к образованию атомных агрегатов, является результатом большой энергии растворения атомов в кристаллической матрице и в первом приближении пропорционален размерам атомов газа.

Многие исследователи наблюдали с помощью электронных микроскопов формирование и движение пузырьков газов в процессе отжига. Например, Вафем (Wapham, 1966) обнаружил маленькие пузырьки в двуокиси урана при облучении, соответствующем $2 \cdot 10^{19}$ актов деления в 1 см³. Автор полагает, что на определенном уровне активации движения отдельных атомов при их достаточной концентрации возможно образование атомных пар. Такие биатомные агрегаты стабилизируются в кристаллической решетке при соединении с ними третьего атома и могут явиться ядром будущего пузырька.

Вела и Рассел (Vela, Russel, 1966) наблюдали образование пузырьков гелия в сплавах меди и бора. Пузырьки при температурах 300–800° С формируются преимущественно на дислокациях и растут по мере движения в кристаллической решетке.

Представления о механизме миграции благородных газов в искусственных материалах можно применить и к природным минералам, данные о которых приведены были ранее (с. 15). Особенно близкими могут быть закономерности миграции газов при отжиге синтетических и природных окислов урана. Но комплекс радиационных нарушений в них может быть различным.

В синтетической двуокиси урана радиационные нарушения образуются при делении ядер урана под действием нейтронов. При дозе, соответствующей более $5 \cdot 10^{18}$ актов деления в 1 см³, происходит „насыщение“ и коэффициент диффузии перестает изменяться при увеличении дозы облучения (Frigerio, Geverini, 1965). МакИвен и Морель (MacEwan, Morel, 1966) обнаружили максимальный эффект задержки ксенона в структуре монокристалла двуокиси урана при дозе, соответствующей 10^{17} актов деления в 1 см³. Предельное значение теплопроводности двуокиси урана при увеличении дозы облучения нейтронами достигается при более чем $5 \cdot 10^{16}$ актов деления в 1 см³. Эта же доза отвечает предельному значению параметра решетки двуокиси урана (Ластман, 1964).

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

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

В природных уранинитах при возрасте около 2 млрд. лет в каждом кубическом сантиметре происходит около 10^{15} актов спонтанного деления ядер урана. Однако основную долю радиационных нарушений вызывают атомы отдачи при альфа-распаде членов урановых радиоактивных семейств.

Экспериментально установленная кинетика газовыделения при отжиге двух уранинитов и настурана (см. рис. 3) также свидетельствует о сложном комплексе дефектов в структуре. Если рассматривать эффект ловушек в качестве определяющего при миграции изотопов благородных газов в урановых минералах, то наличие трех основных максимумов газовыделения определяется по меньшей мере тремя типами дефектов. Хорошо воспроизводимый максимум выделения всех исследованных газов в области температур 300–400°С, возможно, связан с миграцией газов по близповерхностным трещинам и порам, что подтверждается низкой энергией активации этого процесса (около 10 ккал/моль) и довольно постоянной долей газа в этом состоянии (5–7%).

Второй и третий характерные максимумы газовыделения при более высоких температурах могут быть вызваны отжигом двух типов радиационных дефектов в структуре уранинитов. Подобное предположение подтверждается исследованиями Голянова и Правдюка (Golyanov, Pravdyuk, 1964), установивших при помощи электронного микроскопа два типа радиационных нарушений в структуре синтетической двуокиси урана: 1) скопление дислокаций и нарушений размером от 20 до 300 Å в поперечнике; 2) малые дефекты размером около 10 Å.

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

С позиций теории дефектов-ловушек чем больше геометрические размеры нарушения, тем глубже ловушка и тем больше эффект задержки миграции газа. Атомы газов меньшего радиуса, как более подвижные в кристаллической решетке, слабее задерживаются малыми дефектами и создают по сравнению с атомами газов больших размеров относительное обогащение в более крупных ловушках. В эксперименте по отжигу уранинитов более легкие газы в ряду гелий-аргон-криптон-ксенон создают относительное обогащение второго максимума газовыделения по сравнению с третьим. Так, отношение количества ксенона, выделенного во втором максимуме

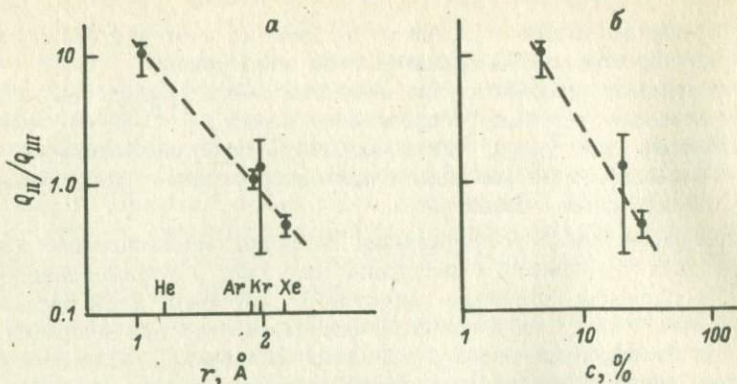


Рис. 12. Зависимость отношения количеств радиогенных газов, выделенных при отжиге радиационных дефектов двух типов (Q_{II}/Q_{III}), от атомного радиуса газов r (а) и коэффициента природной сохранности газов C (б).

газовыделения (Q_{II}), к количеству газа, выделенного в третьем состоянии (Q_{III}), порядка 1:2. Для гелия соответствующее отношение $Q_{II}:Q_{III}$ около 10:1. Таким образом, фактор обогащения гелием дефектов, отжигающихся при температуре 700–900° С, относительно ксенона в этих же ловушках примерно равен 20.

Проводя аналогию с синтетической двуокисью урана, следует предположить, что второй характерный максимум газовыделения при отжиге уранинитов и настурана связан с отжигом скоплений дислокаций и нарушений размером до 300 Å, третий максимум — с отжигом малых дефектов, около 10 Å.

Распределение радиогенного газа в дефектах различного типа коррелирует с размерами атомов газа, а также с природной сохранностью радиогенного газа в исследованных урановых минералах (рис. 12). Различный эффект взаимодействия газ-радиационное нарушение, приводящий к различной степени задержки миграции ксенона, криптона и аргона, отмечен также Феликсом и Лагерваллом (Felix, Lagerwall, 1969).

Особенности газовыделения при отжиге урансодержащих минералов (см. с. 19), как и в случае урановых минералов, зависят от характера и степени радиационной нарушенности кристаллической структуры минералов.

Наиболее велики различия между фосфатами и титанотанталонитами. Структура фосфатов очень устойчива к радиационным нарушениям, в природе эти минералы не встречаются в метамиктном состоянии. Для выделения 75–85% ксенона из структуры монашита и ксенотима требуется энергия активации более 120 ккал/моль. Это определяет высокую сохранность радиогенных газов в природных фосфатах — обычно $C_{Xe} > 90\%$.

В бритолите (также минерал класса фосфатов) появление дополнительного аниона слабой кремневой кислоты способствовало частичной метамиктизации его структуры. На кривой ДТА отмечается характерный экзотермический эффект (см. рис. 7). Разупорядоченность структуры бритолита привела к появлению ослабленных участков, откуда выделение значительных количеств радиогенного ксенона происходит при энергиях активации 26 и 66 ккал/моль.

Четыре исследованных титанотанталониобата существенно метамиктны (см. рис. 9). При их отжиге газовыделение происходит в два этапа – до отжига метамиктного состояния и после него. Коэффициенты диффузии газов в метамиктной структуре велики. Неметамиктные разновидности титанотанталониобатов обладают высокой плотностью кристаллической упаковки и высокими значениями энергии активации диффузии газов (Герлинг, 1939).

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

Вероятно, в исследованных титанотанталониобатах действуют оба фактора прочного удерживания газа. В „молодых“ минералах (140 млн. лет) хлопините (Забайкалье) и бетафите (Средняя Азия) – выделение высокотемпературной доли криптона и ксенона происходит с различной энергией активации:

	Хлопинит	Бетафит
Температура выделения, °C	900-1000	1100-1200
Доля газа, %	80	90
Энергия активации, ккал/моль:		
для криптона	65±6	14±7
для ксенона	81±8	92±9

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

В более древних минералах самарските (330 млн. лет) и ампангабейте (1950 млн. лет) вероятность сохранения остатков в первоначальной кристаллической структуре уменьшается и в то же время возрастает вероятность возникновения сложных дефектов-ловушек. Как следствие этого при высоких температурах из самарскита и ампангабейта криптон и ксенон выделяются с одинаковой энергией активации.

Результаты изучения миграции газообразных продуктов деления ядер урана в минералах в природных условиях и при искусственном отжиге позволяют сделать следующие выводы.

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

2. Кинетика газовой выделения при термическом отжиге урановых и урансодержащих минералов зависит от характера и степени радиационной нарушенности структуры минералов.

В урановых минералах происходит задержка миграции газов в результате их попадания в радиационные дефекты-ловушки. Кинетика газовой выделения определяется кинетикой отжига дефектов. В урансодержащих минералах, устойчивых к радиационным нарушениям структуры (фосфатах), выделение газов связано с высокими энергиями активации, что определяет высокую природную сохранность газов.

При отжиге метамиктных минералов радиогенные газы выделяются в первую очередь из ослабленных участков структуры до отжига метамиктного состояния. Задержка миграции радиационными дефектами происходит лишь в наиболее древних титанотанталониобатах.

3. Возможно, что механизм миграции радиогенных газов в природных условиях, если минералы не прогревались, определяется точечными дефектами, число которых под действием радиации увеличивается. Это приводит к ускорению миграции газов и увеличению их потерь со временем. Задерживают миграцию скопления дефектов, стабилизированные атомами благородных газов. Такие комплексы, вероятно, образуются при отжиге минералов в ходе эксперимента.

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

Зависимость между содержанием урана, радиогенных газов (ксенона, криптона, гелия) и возрастом минерала выражается следующими формулами:

$$t = \frac{1}{\lambda_{\alpha}} \ln \left(\frac{Xe}{^{238}U} \cdot \frac{\lambda_{\alpha}}{Y_{Xe} \lambda_s} + 1 \right); \quad (6)$$

$$t = \frac{1}{\lambda_{\alpha}} \ln \left(\frac{Kr}{^{238}U} \cdot \frac{\lambda_{\alpha}}{Y_{Kr} \lambda_s} + 1 \right); \quad (7)$$

$$t = \frac{1}{\lambda_{\alpha}} \ln \left(\frac{He}{^{238}U} + 1 \right). \quad (8)$$

Здесь $\lambda_\alpha, \lambda_s$ – константы скорости α -распада и спонтанного деления урана-238; $X_e, K_r, H_e, {}^{238}\text{U}$ – атомные концентрации соответствующих элементов (концентрация гелия учитывает его образование в восьми последовательных α -распадах); Y_{Xe}, Y_{Kr} – абсолютные выходы ксенона и криптона при спонтанном делении урана-238.

Так как в общем случае ксенон, криптон и гелий теряются урановыми минералами в различной мере, значения возраста, вычисленные для одного минерала по гелий-урановому, криптон-урановому или ксенон-урановому отношениям, различны, дискордантны (Шуколюков, 1970). Поэтому при попытке датирования по одному какому-либо радиогенному газу приходится искать минералы, способные полностью удерживать в своей структуре радиогенные газы. Нередко это трудная, если вообще разрешимая, задача.

Возможен принципиально иной подход к проблеме нахождения истинного возраста минералов по накоплению радиогенных газов – совместное использование ксенон-уранового, криптон-уранового и гелий-уранового отношений (Шуколюков, Толстихин, 1966).

Необходимо принять какую-либо модель поведения радиогенных газов в минералах. Наиболее общий случай – непрерывные или диффузионные потери радиогенных газов. Косвенным подтверждением такого типа потерь можно считать отмеченную ранее зависимость сохранности радиогенных газов от возраста урановых минералов. Если допустить, что скорость потери газа пропорциональна его концентрации в минерале, то в дифференциальной форме изменение концентрации, например радиогенного ксенона, выразится уравнением

$$\frac{dX_e}{dt} = Y_{Xe} \lambda_s {}^{238}\text{U}_t - m_{Xe} X_e t. \quad (9)$$

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

Аналогичны уравнения для криптона и гелия. Решением соответствующих однородных линейных дифференциальных уравнений являются следующие интегральные уравнения:

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - m_{Xe}} \ln \left[\frac{X_e}{Y_{Xe} {}^{238}\text{U} \lambda_s} (\lambda_\alpha - m_{Xe}) + 1 \right]; \\ t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - m_{Kr}} \ln \left[\frac{K_r}{Y_{Kr} {}^{238}\text{U} \lambda_s} (\lambda_\alpha - m_{Kr}) + 1 \right]; \\ t &= \frac{1}{\lambda_\alpha - m_{He}} \ln \left[\frac{H_e}{{}^{238}\text{U}} (\lambda_\alpha - m_{He}) + 1 \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

В системе трех найденных уравнений четыре неизвестные величины – $t, m_{Xe}, m_{Kr}, m_{He}$. Диффузионный параметр m имеет размерность частоты и показывает, какая доля внедренных атомов пре-

одолеывает потенциальный барьер в единицу времени. Согласно атомной теории диффузии (Шьюмон, 1966), средняя частота перескоков любого атома определяется как

$$m = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right). \quad (11)$$

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

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

$$\Delta G = \mu \epsilon_0^2, \quad (12)$$

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

Естественно предположить, что деформация решетки при переходе атома через перевальную точку ϵ_0 пропорциональна размерам диффундирующего атома:

$$\epsilon_0 = br, \quad (13)$$

где b - коэффициент пропорциональности; r - радиус атома.

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

$$\nu = \left(\frac{RT}{2M\alpha^2}\right)^{1/2}, \quad (14)$$

где M - масса диффундирующего атома; α - параметр ячейки структуры или длина перескока.

Выражение для m с учетом уравнений (11), (12), (14) можно представить в виде

$$m = \left(\frac{RT}{2M\alpha^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\mu b^2 r^2}{RT}\right) \quad (15)$$

или

$$m = A(M)^{-1/2} \exp(-Br^2), \quad (16)$$

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

Таблица 7

Коэффициенты сохранности радиогенных газов и кажущиеся возрасты по He/U-, Kr/U- и Xe/U-отношениям для акцессорных уранинитов

Образец	Возраст по Pb/U-методу, 10^9 лет	Экспериментально найденные концентрации газов			Коэффициенты сохранности			Кажущийся возраст, 10^9 лет			Диффузионные параметры		
		He, $\text{см}^3/\text{г}$	Kr, $10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}$	Xe, $10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}$	C_{He}	C_{Kr}	C_{Xe}	He/U	Kr/U	Xe/U	$\frac{m_{\text{Xe}}}{\lambda_{\alpha}}$	$\frac{m_{\text{Kr}}}{\lambda_{\alpha}}$	$\frac{m_{\text{He}}}{\lambda_{\alpha}}$
Ч-2	1.95	0.71	69	1200	0.0039	0.26	0.395	0.01	0.50	0.85	1.1	11.2	710
БЛ	1.95	2.63	94	1360	0.0153	0.33	0.448	0.05	0.73	0.96	5.9	8.7	186
МФ	1.95	1.37	52	310	0.0074	0.20	0.257	0.03	0.38	0.58	11.2	14.5	360
Ч-1	1.95	1.12	64	1020	0.0065	0.24	0.335	0.02	0.48	0.72	8.7	12.3	360
Р-4	1.95	0.72	58	960	0.0034	0.22	0.315	0.01	0.44	0.68	9.3	13.2	710

Тогда для любого минерала можно записать:

$$\begin{aligned} m_{\text{Xe}} &= A (M_{\text{Xe}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{Xe}}^2); \\ m_{\text{Kr}} &= A (M_{\text{Kr}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{Kr}}^2); \\ m_{\text{He}} &= A (M_{\text{He}})^{-1/2} \exp(-Br_{\text{He}}^2). \end{aligned} \quad (17)$$

Подставив (17) в (10), получим систему из трех уравнений с тремя неизвестными величинами — t, A, B . Следовательно, может быть рассчитан возраст минерала.

Экспериментальная проверка рассматриваемого метода определения возраста была проведена на разновозрастных акцессорных уранинитах из пегматитов Северной Карелии (Шуколюков, Толстихин, 1966) (табл. 7). Оценка диффузионных параметров производилась по экспериментально найденным коэффициентам сохранности гелия, криптона и ксенона.

Для принятой модели потерь газов аналитическая зависимость между коэффициентом сохранности C , диффузионным параметром и возрастом минерала выражается уравнением:

$$C = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\alpha} - m} \cdot \frac{\exp(\lambda_{\alpha} t) - \exp(mt)}{\exp(-\lambda_{\alpha} t) - 1}. \quad (18)$$

По уравнению (18) и были вычислены диффузионные параметры ксенона, криптона и гелия для исследованных уранинитов.

Зависимость m от радиуса диффундирующего атома имеет общий характер для всех образцов уранинита (рис. 13). Сравнение зависимости m от атомного веса и радиуса диффундирующего атома, выраженной уравнением (16), с аналогичной зависимостью, установленной по экспериментально найденным коэффициентам сохранности тех же газов, дает расхождение не более $\pm 10\%$.

Система трех уравнений, полученная после подстановки (17) в (10), аналитически не решается. Поэтому применен графический метод решения уравнений (рис. 14).

Значения возраста, полученные рассматриваемым методом (табл. 8), примерно на 30% меньше истинного возраста уранинитов, найденного уран-свинцовым методом, причем для четырех уранинитов из пяти они практически одинаковы.

По-видимому, причина расхождения с данными уран-свинцового метода вызвана несовершенством принятой простейшей модели диффузии.

В рассмотренной модели приняты такие упрощающие допущения.

1. Механизм диффузии — междоузельный и одинаков для гелия, криптона и ксенона. Следует отметить, что единой точки зрения на механизм диффузии благородных газов нет. Вводя такое допущение, мы основывались прежде всего на работе Матике (Matzke, 1966). В синтетическую двуокись урана Матике вводил окислы

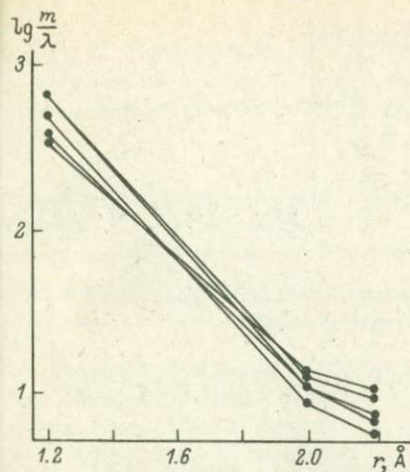


Рис. 13. Зависимость диффузионного параметра m от радиуса диффундирующего атома для четырех образцов уранинита.

элементов третьей и пятой групп. Появление дополнительных кислородных или урановых вакансий в кристаллической структуре двуокиси урана, приводящее к изменению параметров самодиффузии кислорода и урана, практически не сказывалось на диффузии ксенона. На этом основании Матцке делает вывод, что диффузия ксенона в двуокиси урана может

осуществляться двумя путями: либо по междоузлиям, либо по скоплениям-сросткам дефектов постоянного размера.

Если атомы ксенона диффундируют по междоузлиям в структуре двуокиси урана, то атомы криптона и гелия, имеющие меньшие размеры, также в состоянии перемещаться по междоузельному механизму. В таком случае отпадает необходимость введения корреляционного множителя в какое-либо из уравнений системы (17). Сказанное тем более справедливо, если действует альтернативное предположение.

2. Второе допущение – выделение газа осуществляется однократным скачком атомов. При значительной нарушенности исходной кристаллической структуры минерала после первого же скачка атом газа может оказаться в области структуры, ослабленной нарушениями. Если время нахождения атома в этом состоянии достаточно мало, им можно пренебречь (Харлей, 1956). Кинетика процесса выделение, идущего путем однократных скачков атомов, описывается линейным дифференциальным уравнением первого порядка.

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

Обратимся к результатам изучения кинетики выделения радиогенных ксенона и гелия при отжиге четырех титанотанталолиобатов различного возраста: хлопинита (140 млн. лет), бетафита (140 млн. лет), самарскита (330 млн. лет), ампангабеита (1950 млн. лет). Минералы эти существенно метамиктны (характерный экзотермический эффект на кривых ДТА). Газовыделение идет в два этапа: до и после отжига метамиктного состояния (см. рис. 9). Этим этапам соответствует движение газа по нарушенной радиацией метамиктной среде и по первоначальной кристаллической структуре, восстановленной отжигом. Движение газа по ненарушенной структуре затруднено ввиду высокой энергии активации этого процесса (> 60 ккал/моль).

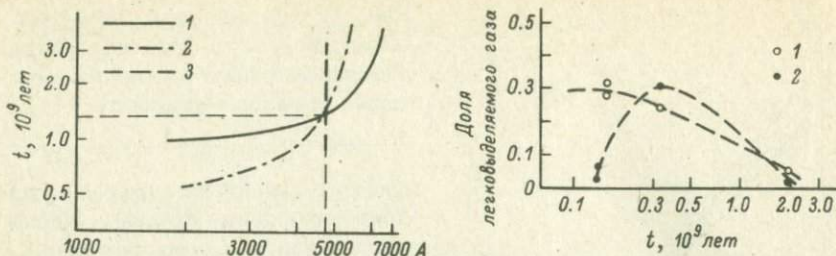


Рис. 14. Графический прием определения возраста уранинита Р-4 гелий-криптон-ксеноновым методом при $B=0.9$.

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

Рис. 15. Накопление радиогенного ксенона (1) и гелия (2) в нарушенных участках структуры титанотанталониобатов различного возраста.

Т а б л и ц а 8

Результаты расчетов возраста уранинитов

Образец	A	B	Возраст, 10^9 лет	
			He - Xe - Kr	Pb/U
Ч-2	6600	1.1	1.38	1.95
БЛ	870	0.7	1.35	1.95
МФ	1600	0.6	1.45	1.95
Ч-1	2500	0.8	1.00	1.95
Р-4	4700	0.9	1.35	1.95

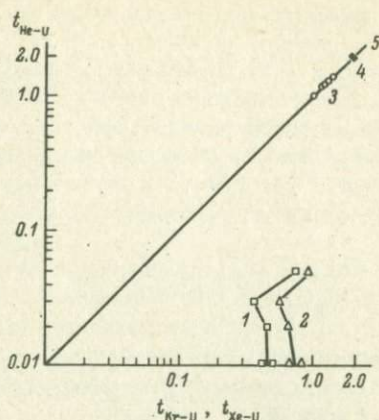
Вероятно, потери газов идут из нарушенных участков структуры, где энергия активации движения газа менее 60 ккал/моль.

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

Формирование „низкотемпературной“ доли радиогенных ксенона и гелия со временем определяется двумя противодействующими процессами: увеличением доли легковыделяемого газа за счет возрастания нарушенности структуры и уменьшением этой доли за счет потерь газов. Кинетика обоих процессов формально может быть выражена дифференциальными уравнениями первого порядка.

Рис. 16. Исправление дискордантных значений возраста (млрд. лет), определенных по He-Kr-Xe-U-методу.

Значение возраста: 1, 2 - измеренные; 3 - исправленное; 4 - истинное; 5 - линия согласованных значений (конкордия).



Кривые зависимости накопления легковывделяемых ксенона и гелия (рис. 15) построены по результатам отжига титанотантало-ниобатов. Максимумы на кривых и их различное положение по оси времени свидетельствуют о том, что константы скорости накопления (n) и потери (m) легковывделяемого газа подчиняются соотношению $n > m$.

Математически можно показать, что время проявления максимума на кривых накопления при таком соотношении констант скоростей процессов пропорционально $1/m$. Тогда из вида кривых на рис. 15 следует, что $m_{He} > m_{Xe}$.

Последнее соотношение согласуется как с представлениями теории диффузии о различной подвижности атомов с разным радиусом, так и с многочисленными данными о соотношениях коэффициентов сохранности ксенона и гелия в природных условиях (Шуколюков, 1970). По-видимому, в более корректной модели миграции радиогенных газов в урановых и урансодержащих минералах следует учитывать потери газа в два этапа: переход в ослабленную область и после этого - выделение из минерала. Такая модель была бы аналогична введению временной зависимости в параметр диффузии m . Расширение диффузионной модели существенно усложняет математическую форму, и дальнейшие расчеты становятся возможными лишь с использованием ЭВМ.

Изложенная здесь математическая модель непрерывных диффузионных потерь радиогенных газов, конечно, не может охватить всего многообразия форм движения газов в сложных природных объектах. Полученные результаты по датированию гелий-криптон-ксеноновым методом (см., например, рис. 16) - лишь первое, весьма грубое приближение к решению проблемы.

Глава 2

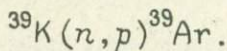
НЕЙТРОННО-ИНДУКЦИОННЫЙ МЕТОД КАЛИЙ-АРГОНОВОЙ ЯДЕРНОЙ ГЕОХРОНОЛОГИИ (МЕТОД $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$)

Новый прием датирования природных объектов путем определения отношения $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ является развитием классического, широко применяемого в геохронологии К-Аг-метода.

Появление новой методики и ее активное внедрение в практику геохронологических лабораторий связано, во-первых, с необходимостью усовершенствования аналитической процедуры определения отношения родительского и дочернего элементов и, во-вторых, с теми трудностями, которые испытывает классический К-Аг-метод в случае потерь радиогенного аргона минералами или, наоборот, в случае его избытка.

Изотоп ^{40}Ar образуется в минерале при естественном радиоактивном распаде ^{40}K . В идеальном для геохронолога случае количество присутствующего в минерале ^{40}Ar является функцией только возраста минерала и концентрации К в нем.

При облучении исследуемого минерала нейтронами в ядерном реакторе в структуре искусственно наводится изотоп ^{39}Ar согласно реакции



Количество образовавшегося изотопа ^{39}Ar пропорционально количеству калия в образце минерала или породы.

Следовательно, отношение $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ есть мера отношения в исследуемом облученном объекте родительского (К) и дочернего (Аг) элементов. Таким образом, новый прием датирования позволяет отказаться от необходимости определения абсолютных количеств Аг и К и сводит процедуру определения возраста к нахождению изотопного отношения $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ в минерале, предварительно облученном нейтронами. Такое, казалось бы, чисто формальное, не затрагивающее принципа К-Аг-метода датирования изме-

нение аналитической процедуры открывает новые принципиальные возможности.

Во-первых, определение соотношения материнского (K) и дочернего (Ar) элементов в одной и той же навеске минерала исключает кажущиеся вариации возраста за счет негомогенного распределения K в минералах. Методика определения возраста по отношению $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ позволяет снизить требования к количеству исследуемого материала без опасения исказить возрастное значение из-за химической негомогенности образца.

Второе принципиальное достоинство новой методики – возможность изучения вариаций (спектров) отношений $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ во фракциях газа, выделяющегося по мере увеличения температуры нагрева минерала. Отношение $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ и, следовательно, рассчитанный по этим отношениям кажущийся возраст могут существенно меняться от фракции к фракции.

Наиболее вероятная причина подобных вариаций отношения $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ – различные условия вхождения изотопов Ar в структуру минерала. ^{40}Ar образуется на протяжении всей геологической истории минерала, и его положение в структуре запечатлевает различные внешние природные воздействия на минерал. Распределение ^{39}Ar в структуре минералов контролируется современным положением атомов K. Интерпретация спектров кажущихся возрастов – наиболее сложный и проблематичный вопрос новой техники датирования.

Методика определения возрастных значений методом $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ *

Навески образцов (3–300 мг) во взвешенных капсулах из алюминиевой фольги помещались в кадмиевой оболочке (защита от тепловых нейтронов) в контейнер (рис. 17). В ядерном реакторе ВВР-М контейнер был облучен потоком быстрых нейтронов ($E > 1$ МэВ, $4 \cdot 10^{17}$ нейтр./см²). Вместе с пробами в контейнере находились несколько капсул с минералом-монитором для учета величины и геометрической неоднородности нейтронного потока (градиент потока оказался около 4% на 1 см высоты контейнера). В качестве монитора использована эталонная проба микроклина Черная Салма возрастом 1478 ± 68 млн. лет ($\lambda_K = 5.57 \cdot 10^{-11}$, $\lambda_\beta = 4.72 \cdot 10^{-10}$ год⁻¹) (Афанасьев и др., 1960).

Капсулы с облученными в ядерном реакторе пробами помещались в многозарядный сбрасыватель проб, снабженный печью на 200° С

* По материалам работы: Ашкинадзе Г.Ш., Горюховский Б.М., Шуклюков Ю.А. Исследование методом $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ минеральных фракций лейкодиабаз ятулийского комплекса Центральной Карелии. – Геохимия, 1978, № 8, с.1165–1172. – Прим. отв. ред.

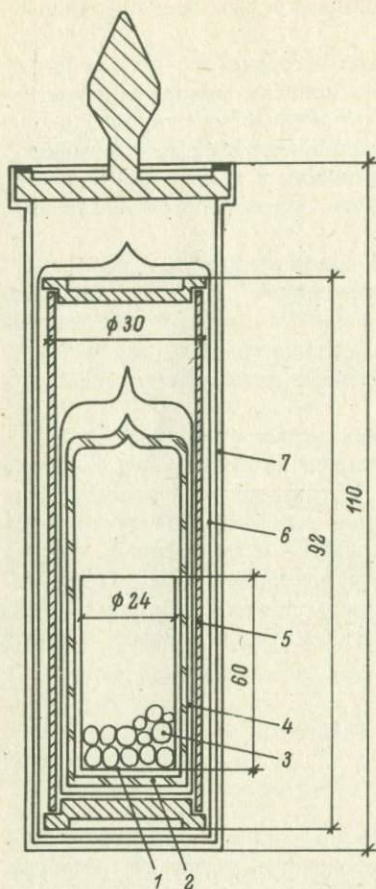


Рис. 17. Схема контейнера для облучения минералов в ядерном реакторе.

1 - цилиндр из алюминиевой фольги (50 мкм); 2 - вакуумированная стеклянная ампула; 3 - капсулы с пробами; 4, 6 - оболочки из алюминия (50 мкм); 5 - кадмиевая оболочка; 7 - стандартный контейнер из алюминия.

(рис. 18). Вакуумная система тщательно дегазировалась при 250°C с помощью тандема из двух ртутных диффузионных насосов Н50Р и Н10Р.

Пробы, освобожденные от адсорбированного атмосферного Ar , сбрасывались в вакуумную печь. Нагревательный элемент печи - цилиндр из молибдена - находился вне высоковакуумной части установки. Максимальная возможная температура печи 2000°C . Корпус и токовводы (до 600 А) печи, а также вторичная обмотка понижающего трансформатора охлаждались проточной водой. Выделяющиеся из пробы газы проходили через систему очистки, изготовлен-

ную из нержавеющей стали с разъемными уплотнениями новой конструкции. Применялась двухступенчатая очистка газов на титане (рис. 18, п. 4, 5). Для перевода газов из одной части системы в другую использовались трубки с активированным углем, охлаждаемые до -196°C и прогреваемые до $+250^{\circ}\text{C}$.

Воспроизводимый холостой опыт („бланк“ вакуумной установки) при температуре вакуумной печи ниже 800°C составлял $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3$, при $900-1350^{\circ}\text{C}$ - $(1-2,5) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3$ (рис. 19).

Каждая газовая фракция, готовая к изотопному анализу, через вентиль (рис. 18) практически полностью напускалась в камеру масс-спектрометра МИ 1201. Подсоединение к объему камеры масс-спектрометра трех трубок из стали, заполненных геттерами СПНЗ-К6/08, позволило вести измерения в квазистатическом вакуумном режиме. Геттеры, предварительно активированные при 600°C , поглощали активные газы при комнатной температуре.

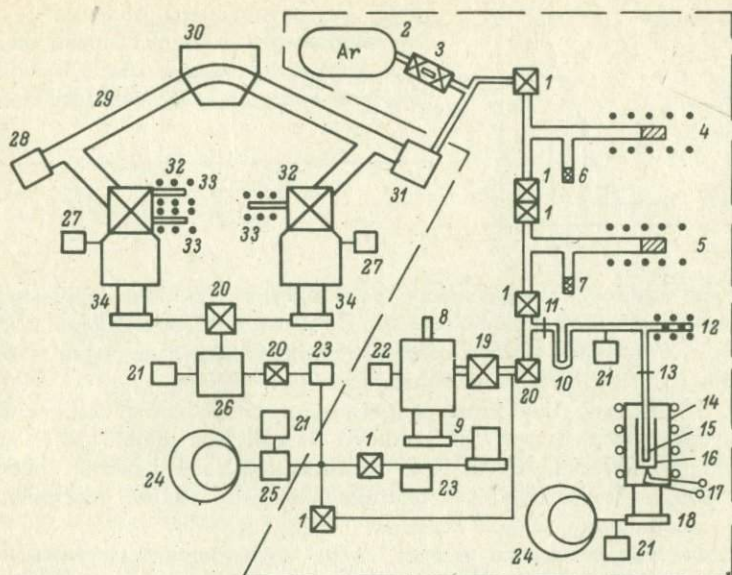


Рис. 18. Схема вакуумной установки и масс-спектрометра.

1 - вентили ДУ-6, спаренные в блоки; 2 - стеклянный баллон объемом 2 л; 3 - металлическая пипетка с заборным каналом объемом 0.1 см^3 ; 4, 5 - Ti-геттеры блока очистки с печами; 6, 7 - металлические ампулы блока очистки с активированным углем в комплекте с сосудами Дьюара и печами; 8 - азотная ловушка; 9 - тандем из высоковакуумных ртутных насосов Н-50Р и Н-10Р; 10 - U-образная стеклянная ловушка; 11 - переход ковар-стекло; 12 - многозарядный сбрасыватель проб с печами; 13 - переход кварц-стекло; 14 - корпус печи; 15 - кварцевая трубка; 16 - нагреватель-разрезной молибденовый цилиндр; 17 - вольфрам-рениевая термopара; 18 - высоковакуумный паромасляный насос Н-1С-2; 19 - вентиль ДУ-24; 20 - вентиль ДУ-15; 21 - термopарная лампа ПМТ-2; 22 - ионизационная лампа ПМИ-2; 23 - форвакуумный сорбционный насос; 24 - форвакуумный механический насос; 25 - электромагнитный клапан; 26 - форбаллон; 27 - МИД; 28 - приемник ионов с электронным умножителем; 29 - камера анализатора; 30 - электромагнит масс-анализатора; 31 - источник ионов; 32 - вентиль ДУ-24, совмещенный с азотной ловушкой; 33 - геттеры из Ti-Zr-Al-сорбента марки СПНЗ-К6-0.8; 34 - насос Н50Р.

Благодаря использованию геттеров фон органических изобарных масс был существенно снижен. Дальнейшее понижение фона было достигнуто непрерывной многосуточной откачкой с прогревом. Жидкий азот в ловушки подавался автоматически пневматическим устрой-

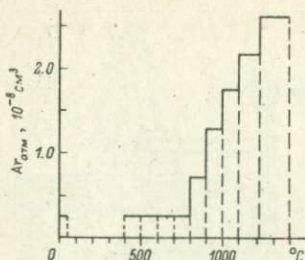


Рис. 19. Зависимость „бланка“ — воспроизводимого фона установки выделения и очистки газа в холостом опыте — от температуры выделения фракции.

ством по сигналу программного реле времени. В подготовленном к работе приборе фон изобарных масс, условно пересчитанный в кубические сантиметры, обычно был следующим: для отношения m/e , равного 40, 39, 38, 37, 36, соответственно $4 \cdot 10^{-11}$, 10^{-10} , $2 \cdot 10^{-11}$, 10^{-12} , 10^{-12} см³. При этом разрешающая способность масс-спектрометра была достаточной для полного разделения линий Ar и изобарных органических масс. При оптимальной разрешающей способности 900, соответствующей плоским вершинам пиков, чувствительность составляла $2 \cdot 10^{-5}$ А/торр.

В качестве детектора ионных токов применялся электронный умножитель жалюзного типа с коэффициентом усиления $2 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4$ при напряжении на диодах 1.8–2.6 кВ. После перехода с одного пика на другой с помощью дискретной развертки по магнитному полю окончательная настройка на максимум производилась системой автоматической подстройки. Время интегрирования интенсивности пика и паузы между пиками можно было варьировать от 1 до 16 с независимо для каждой линии в масс-спектре.

Для цифровой регистрации использовалась система ПРМ. На ленте цифрпечатающего устройства фиксировались интенсивность ионного тока, массовое число, время интегрирования. Последующие расчеты могли производиться на вычислительной машине „Наири-2“.

Использовался при необходимости также эспандер-блок декад (БД), позволяющий при автоматической работе по программе с дискретной разверткой записывать на потенциометр сильно различающиеся ионные токи в удобном масштабе.

Для повышения надежности измерительная система масс-спектрометра была дополнена шестизначным цифровым вольтметром TP6567 с чувствительностью 1 МэВ, точностью измерения 0.006% и временем интегрирования 1.1 с. Обычно при проведении опытов выходные напряжения регистрировались всеми тремя каналами параллельно: ПРМ, КСП и TP6567.

Время измерения одного спектра (пяти изотопов и двух „нулей“) составляло 74 с, расчет измеренных отношений проводился по 6–8 спектрам.

При больших ионных токах (^{40}Ar , ^{39}Ar) относительная среднеквадратичная ошибка среднего была 0.2–0.5%. Изотопы ^{36}Ar , ^{37}Ar , ^{38}Ar измерялись с меньшей точностью. Можно было легко анализировать количество $\text{Ar} \sim 2 \cdot 10^{-7}$ см³ и менее.

Возраст рассчитывали по формуле (Ашкинадзе и др., 1977в)

$$t = \tau \ln \left[1 + I \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{РАД}}}{{}^{39}\text{Ar}_{\text{н.К}}} \right)_{\text{ОБР}} \right], \quad (19)$$

$$\text{где } I = \frac{e^{t_M/\tau} - 1}{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{РАД}}}{{}^{39}\text{Ar}_{\text{н.К}}} \right)_M}. \quad (20)$$

Здесь ${}^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ - радиогенный аргон; ${}^{39}\text{Ar}_{\text{н.К}} = {}^{39}\text{K} \Delta T / \Phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) \times \Delta \epsilon \Phi(\epsilon)$ - поток нейтронов с энергией ϵ ; $\sigma(\epsilon)$ - сечение реакции ${}^{39}\text{K}(n, p){}^{39}\text{Ar}$ при энергии нейтронов ϵ ; ΔT - длительность облучения; $\tau = 1/(\lambda_K + \lambda_\beta)$; индексы „обр“ и „м“ означают образец и монитор; t - возраст.

Для вычисления величины ${}^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/{}^{39}\text{Ar}_{\text{н.К}}$ в измеренное соотношение $({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{изм}}$ вносились поправки на примесь атмосферного Ar и на продукты взаимодействия нейтронов с атомными ядрами K и Ca (Ашкинадзе и др., 1977б):

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} = \frac{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_{\text{изм}} - 295.5 \left(\frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_{\text{изм}} + 295.5 \left(\frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{37}\text{Ar}} \right)_{\text{н.Са}} \left(\frac{{}^{37}\text{Ar}_{\text{испр}}}{{}^{39}\text{Ar}_{\text{изм}}} \right) - \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_{\text{н.К}}}{1 - \left(\frac{{}^{39}\text{Ar}}{{}^{37}\text{Ar}} \right)_{\text{н.Са}} \left(\frac{{}^{37}\text{Ar}_{\text{испр}}}{{}^{39}\text{Ar}_{\text{изм}}} \right)}. \quad (21)$$

Распад ${}^{37}\text{Ar}$ за время между облучением в реакторе и измерением учитывался соответствующей формулой (Ашкинадзе и др., 1977в).

Исследование возможности датирования биотитов по отношению ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ при потере или избытке ${}^{40}\text{Ar}$ *

Целью работы было изучение характерных форм спектра кажущихся возрастов биотитов по отношениям ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ в случаях, когда

* По материалам работ: Ашкинадзе Г.Ш., Шуколоков Ю.А., Морозова И.М., Гороховский Б.М. Применение спектрального ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ -метода датирования биотитов с частичными потерями Ar. - Геохимия, 1976, № 2, с.299-307; Ашкинадзе Г.Ш., Морозова И.М., Гороховский Б.М. Исследование возможности датирования биотитов по отношению ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ при потере или избытке ${}^{40}\text{Ar}$. - В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л., 1977; Ашкинадзе Г.Ш., Шуколоков Ю.А., Гороховский Б.М. K-Ar-датирование по отношению ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$. - В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л., 1977. - Прим. отв. ред.

Т а б л и ц а 9

Данные K-Ar-датирования биотитов в зоне контактного метаморфизма

Номер образца	Расстояние от контакта, м	$^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ (измеренное)	Возраст по отношению $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$, 10^6 лет	Доли ^{40}Ar рад, по данным темпери́нга		Гипотетический возраст, по отношению Ar/K , 10^6 лет	
				I	II	I	II
3891	525	0.112	1380	0.42	0.38	1280	1500
3924	675	0.131	1550	0.42	0.58	1410	1670
4111	1060	0.150	1695	0.50	0.50	1650	1700
4113	1325	0.162	1780	0.54	0.46	1780	1780

Примечание. I - легко выделяемый ^{40}Ar ; II - трудно-выделяемый ^{40}Ar .

по данным калий-аргонового метода (в классическом варианте) фиксируются частичные потери ^{40}Ar или его избыток. Исследованы два случая природного нарушения K-Ar-систем.

Биотиты с частичными потерями ^{40}Ar рад

Биотиты, испытавшие посткристаллизационные изменения, были отобраны из гнейсов беломорской серии в зоне их контакта с интрузией Озерная Варака.

Гнейсы беломорской серии представляют собой полиметаморфический комплекс. Супракрустальные породы в исследуемом районе, метаморфизованные в условиях амфиболитовой фации, испытали диафторез, во время которого биотиты полностью потеряли ранее накопленный ^{40}Ar рад.

Их K-Ar-возраст ($1780 \cdot 10^6$ лет) исчисляется с момента достижения остывающей метаморфической толщей температуры, при которой прекратилась миграция аргона из биотита. Последние изменения гнейсов вызваны влиянием молодой интрузии Озерная Варака. Интрузия Озерная Варака является одним из массивов Хабозерской группы каледонского магматического комплекса. Ее воздействие на вмещающие породы хорошо изучено с геолого-петрографической точки зрения и является примером проявления фенитизации в экзо-контактной зоне, соизмеримой по ширине с размерами самой ин-

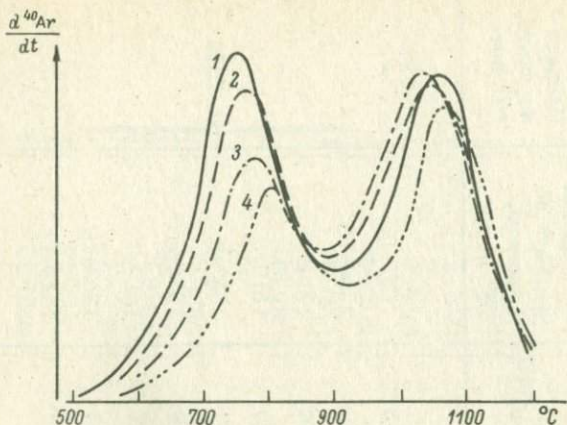


Рис. 20. Аргонogramмы биотитов из биотит-плаггиоклазовых гнейсов беломорской серии, отобранных на различных расстояниях от интрузии (метод темперинг).

Номер образца, расстояние от контакта: 1 - № 4113, 1325 м; 2 - № 4111, 1060 м; 3 - № 3924, 675 м; 4 - № 3891, 525 м.

интрузии (Каледонский комплекс..., 1965). Влияние теплового поля интрузии на $K-Ar$ -значение возраста минералов, в том числе биотитов, обсуждается в работах (Морозова и др., 1972; 1973, 1976). Воздействие интрузии проявляется в закономерном изменении значений $K-Ar$ -возраста от $1780 \cdot 10^6$ лет вдали от контакта до $400x \cdot 10^6$ лет вблизи контакта, что соответствует времени внедрения интрузии.

Три образца биотита (№ 4111, 3924, 3981), отобранные из гнейсов на различных расстояниях от контакта с интрузией Озерная Варака, омоложены в различной степени (табл. 9). Потери ^{40}Ar рад закономерно уменьшаются по мере удаления места отбора образца от контакта. На расстоянии 1325 м (образец № 4113)* $K-Ar$ -возраст биотита равен возрасту сосуществующего с ним амфибола, что свидетельствует о затухании теплового воздействия интрузии.

Закономерным образом меняется облик аргонogramм (изменение скорости выделения $d^{40}Ar/dt$ с температурой) биотитов по мере их приближения к контакту с внедрившейся интрузией (табл. 10, рис. 20): одновременно с уменьшением доли сохранившегося ^{40}Ar рад изменяется соотношение количеств ^{40}Ar рад в двух характерных его состояниях, регистрируемых аргонogramмами. В биотитах, не затро-

* Для образца биотита № 4113 датирование по отношению $^{40}Ar/^{39}Ar$ не проводилось.

Аналитические данные по ступенчатому отжигу биотитов

Температура выделения фракции, °C	Измеренные изотопные отношения		$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/^{39}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/\text{см}^3 \cdot 10^{-6}$	$^{39}\text{Ar}, \text{см}^3 \cdot 10^{-10}$	Кажущийся возраст по фракциям, 10^6 лет	Возраст по плато, 10^6 лет
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$					
Образец № 3981							
330	1760	1190	1320	0.04	0.3	837 \pm 17	}
430	2550	3490	2340	0.36	1.5	1296 \pm 13	
530	2405	28400	2380	1.82	7.6	1314 \pm 7	
640	2378	67200	2367	6.27	26.5	1310 \pm 3	
735	2525	24500	2492	3.16	12.7	1357 \pm 2	
840	2453	40300	2435	9.24	37.9	1336 \pm 2	
920	2698	11700	2630	2.93	11.2	1410 \pm 7	
1010	3032	2000	2580	0.51	2.0	1392 \pm 10	
1100	5990	493	2400	0.10	0.4	1318 \pm 17	-
1200	-	300					
Образец № 3924							
400	2500	4200	2320	0.30	1.3	1270 \pm 38	-
500	3520	1360	2760	0.48	1.7	1437 \pm 41	-
530	3070	8200	2450	2.41	8.2	1503 \pm 14	}
700	3415	3460	3120	3.03	9.7	1566 \pm 10	
800	3600	1945	3060	1.93	6.3	1543 \pm 14	
900	3180	5300	3020	5.17	17.1	1527 \pm 7	
1000	3530	2850	3160	2.68	8.5	1576 \pm 7	
1100	6060	556	2840	0.06	0.2	1464 \pm 28	
Образец № 4111							
450	3410	5530	3220	1.5	4.7	1607 \pm 9	}
535	3670	50500	3650	11.9	32.5	1745 \pm 5	
650	3674	43000	3645	11.9	32.5	1745 \pm 4	
820	3621	31000	3587	14.6	40.4	1725 \pm 4	
925	3654	38000	3628	8.0	22.0	1737 \pm 4	
1050	3689	48100	3464	0.8	2.3	1686 \pm 7	
1200	6350	410	1840	0.01	0.1	1080 \pm 10	
1200	-	296	-	-	-	-	

нутых тепловым воздействием интрузии (образец № 4113), доли $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в I состоянии (максимум скорости газовой выделения приходится на 700–800°C) и во II состоянии (1000–1100°C) составляют 0,54 и 0,46. В приближенном к контакту образце № 3891 аналогичные состояния содержат соответственно 0,42 и 0,58 всего сохранившегося в образце $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$.

Если предположить, что характерный „двухгорбый“ облик аргограмм биотитов определяется двумя возможными структурными положениями $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в кристаллической решетке биотитов (Морозова и др., 1973), то в биотите, структура которого не была нарушена при тепловом воздействии, ^{40}Ar в обоих состояниях должен находиться в одном и том же соотношении с родительским элементом — калием.

Природные потери $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ происходят преимущественно и легче из I состояния, о чем свидетельствует облик аргограмм (см. рис. 20). Такая неравномерная утечка $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ из двух его характерных состояний в свете рассматриваемой модели природных потерь $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ приводит к различным соотношениям $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/^{40}\text{K}$ в I и II структурных состояниях.

Сопоставляя общую потерю $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ исследованными биотитами (по данным K-Ar-метода) с его относительным перераспределением между двумя состояниями (по данным темперинга), мы оценили гипотетический K-Ar-возраст биотитов по обоим состояниям (см. табл. 9).

Совместное рассмотрение результатов K-Ar-датирования и данных кинетического анализа $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ позволяет получить некоторое подобие возрастного спектра для исследованных образцов. Однако следует иметь в виду, что эти построения основываются на формальных допущениях: во-первых, о двух структурных состояниях калия в биотите и, во-вторых, о полной сохранности калия в этих состояниях при метаморфическом воздействии. Ни первое, ни второе допущения не имеют достаточных экспериментальных подтверждений, и построение гипотетических спектров выполнено лишь с целью их сопоставления со спектрами кажущихся возрастов, полученными путем определения отношения $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

Три образца биотита, в различной степени омоложенные во время внедрения интрузии Озерная Варака, имеют спектры кажущихся возрастов, определенных по отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, в форме плато практически во всем диапазоне выделения радиогенных изотопов Ar (см. табл. 10, рис. 21). Это означает, что отношение $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/^{39}\text{Ar}_{\text{н.к}}$ одинаково для обоих основных этапов выделения аргона и гипотетическая форма спектра (пунктирная линия на рис. 21) не подтверждается данными датирования по отношению $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

По-видимому, следует предположить, что наблюдаемый характер кинетики выделения $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ не связан с соответствующими положениями родительских ядер (^{40}K) в исследованных образцах био-

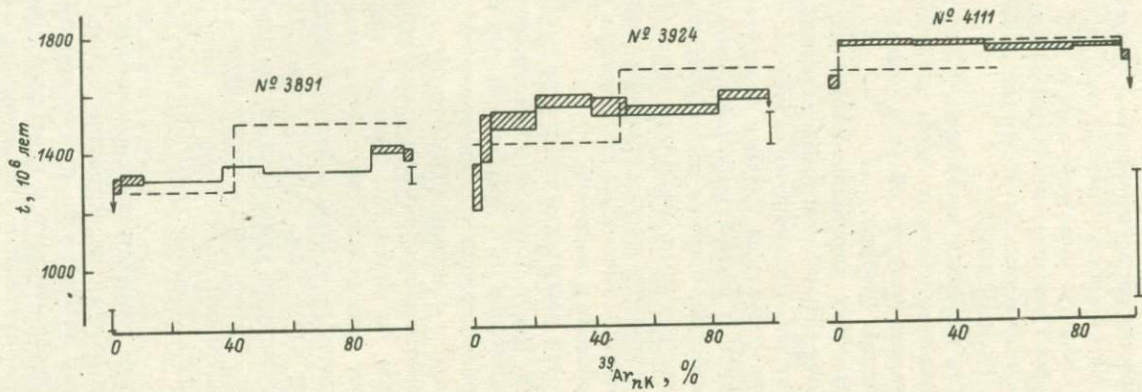


Рис. 21. Спектры значений кажущихся возрастов биотитов, частично потерявших радиогенный ^{40}Ar при контактном метаморфизме.

титов. Основанием для этого вывода, помимо вышеприведенных данных, служат следующие соображения.

Энергия ядра отдачи в реакции $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$ 300 кэВ. Этой энергии ядру достаточно, чтобы удалиться от места своего образования на расстояние 10^{-4} см (Brereton, 1972) и оказаться случайным образом распределенным в структуре по отношению к родительским ядрам калия. Энергия возбуждения ядра ^{40}Ar , образовавшегося при захвате электрона ядром $^{40}\text{K} \sim 25-28$ эВ. Эта величина близка к уровню энергии, необходимой для необратимого смещения атома из занимаемого им регулярного положения в некоторое промежуточное (Келли, 1970).

Полная идентичность кинетики выделения $^{39}\text{Ar}_{\text{TK}}$ и ^{40}Ar рад, устанавливаемая по наличию плато во всем диапазоне газовой выделенности (см. рис. 21), свидетельствует об их в равной мере случайном распределении в структуре биотита.

Не участвуя в построении кристаллической решетки биотита, атомы ^{40}Ar , ^{39}Ar в месте своего нахождения создают дефектность кристаллической структуры. Их энергетические состояния определяются свойственным для структуры биотита энергетическим спектром дефектов. Если допустить в равной мере случайное распределение в кристаллической структуре биотита обоих изотопов ^{40}Ar , ^{39}Ar , то можно предположить, что энергетические состояния атомов ^{39}Ar в облученных биотитах подобны энергетическим состояниям ^{40}Ar в образце № 4113, наиболее удаленном от контакта и не затронутом тепловым полем внедрившейся интрузии.

Соответственно спектр кажущихся возрастов по $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ для образца № 4113 должен иметь форму плато во всем диапазоне выделения радиогенных изотопов Ar. Подобную форму спектров кажущихся возрастов для минералов с „ненарушенной“ K-Ar-системой наблюдали Далримпл и Ланфере (Dalrymple, Lanphere, 1974). Для образцов биотита, приближенных к контакту, можно ожидать нарушение возраста по плато тем большее, чем больше они затронуты наложенными процессами (по данным темпинга).

Для всех трех облученных образцов биотита спектры кажущихся возрастов имеют форму плато (см. табл. 10, рис. 21). В спектрах отсутствуют признаки, которые указывали бы на природную нарушенность K-Ar-системы. Уровни плато могут быть ошибочно приняты за истинный возраст исследованных образцов, если руководствоваться выводами Далримпла и Ланфере (Dalrymple, Lanphere, 1974).

Несоответствие между теоретически ожидаемыми и реально наблюдаемыми спектрами кажущихся возрастов может быть следствием двух причин, которые не являются альтернативными.

1. Несоответствие предлагаемого и реального природного механизма потерь ^{40}Ar рад биотитами в исследуемой контактной зоне. Не исключено, например, что внутренняя структура биотитов при метаморфизме оказалась настолько затронутой наложенными процессами, что потери ^{40}Ar сказались на всем энергетическом спектре.

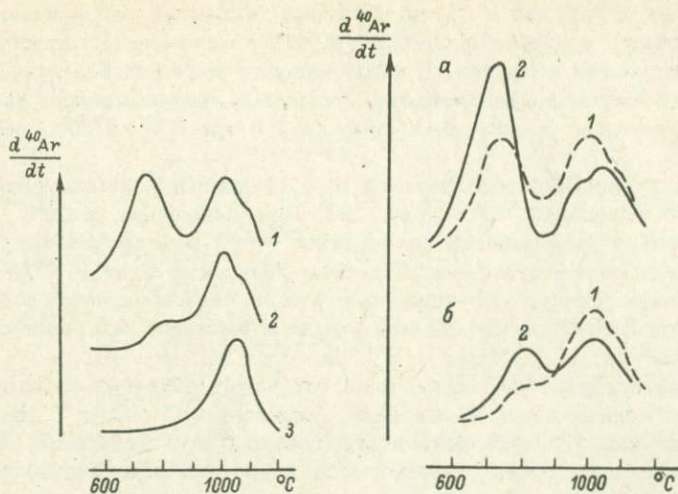


Рис. 22. Аргонограммы искусственно отожженного до облучения в ядерном реакторе образца биотита № 4111.

1 - природный образец (без предварительного отжига); 2, 3 - образцы, предварительно отожженные при 676 и 752°C соответственно.

Рис. 23. Сравнение кинетики выделения радиогенного ^{40}Ar (метод терпинг) из биотита № 4111 до (1) и после (2) второго облучения.

а - образец не отожжен перед облучением; б - образец перед облучением отожжен при 675°C.

Тогда закономерный характер изменения аргонограмм биотитов в контактной зоне отражает различия в структуре самих биотитов.

2. Нарушение исходной кристаллической структуры исследованных образцов под действием облучения в ядерном реакторе. Имеющиеся в литературе сведения о влиянии облучения на кинетику выделения изотопов Ar противоречивы. В одних случаях указано на отсутствие значимых изменений в характере выделения ^{40}Ar до и после облучения (Kaneoka, 1974), в других продемонстрировано сильное влияние облучения на кинетику выделения изотопов Ar (Reynolds et al., 1974). Вероятно, эти противоречия - результат влияния индивидуальных кристаллохимических особенностей облучаемых минералов.

Для устранения неопределенности в толковании природы спектров кажущихся возрастов для биотитов из контактной зоны были

отожжены в вакууме и затем облучены быстрыми нейтронами дополнительные количества биотита № 4111, минимально затронутого тепловым полем интрузии. Первую навеску облучили без предварительного искусственного отжига. Вторую и третью навески до облучения отожгли в вакууме в течение 2 ч при 676 и 750° соответственно.

Искусственный отжиг биотита № 4111 привел к изменениям в кинетике выделения ^{40}Ar (рис. 22). При умеренном отжиге (676°С) относительно уменьшилось количество ^{40}Ar в I состоянии. При более „глубоком“ отжиге практически полностью удален ^{40}Ar из I состояния. Второе облучение биотита № 4111 выполнено в реакторе типа ВВР-М интегральным потоком быстрых нейтронов $6 \cdot 10^{18}$ нейтр./см² ($E \geq 1$ МэВ).

Мерой воздействия радиации на структуру облученных биотитов является концентрация в минерале „наведенного“ ^{39}Ar *. При втором облучении Вi № 4111 концентрация ^{39}Ar была в 70 раз выше, нежели при первом. Более высокий уровень радиации во втором облучении привел к существенному нарушению исходной структуры образца № 4111 в отличие от первого облучения (рис. 23): значительно увеличилась доля легковывделяемого Ar (I состояние), хотя температуры, соответствующие максимумам скорости газовыделения, остались неизменными.

Спектры кажущихся возрастов, полученные для одного и того же неотожженного образца № 4111 при разных уровнях радиационного воздействия, практически идентичны (ср. рис. 21 и 24). Средневзвешенные значения возраста по плато для обоих спектров совпадают в пределах погрешности измерения ($\pm 1,5\%$). Следовательно, нарушение структуры биотита № 4111 под действием облучения не отразилось на возможности датирования этого образца по методу $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

Более того, две навески этого же образца, из которых до второго облучения был частично удален ^{40}Ar рад, сохранили информацию об искусственно вызванных потерях ^{40}Ar рад. Спектры кажущихся возрастов для искусственно отожженных навесок биотитов имеют минимальные возрастные значения для легковывделимых фракций Ar, т.е. в той области газовыделения, где имели место основные потери ^{40}Ar рад (см. рис. 22).

* Менее корректно сравнивать степень радиационного воздействия на структуру биотитов при первом ($\sim 4 \cdot 10^{18}$ нейтр./см²) и втором ($\sim 6 \cdot 10^{18}$ нейтр./см²) облучениях по приведенным в паспортах облучения интегральным дозам, так как, во-первых, эти дозы соответствуют различным пороговым уровням энергий нейтронов ($\geq 0,4$ и ≥ 1 МэВ) и, во-вторых, различны энергетические спектры нейтронов в реакторах различного типа.

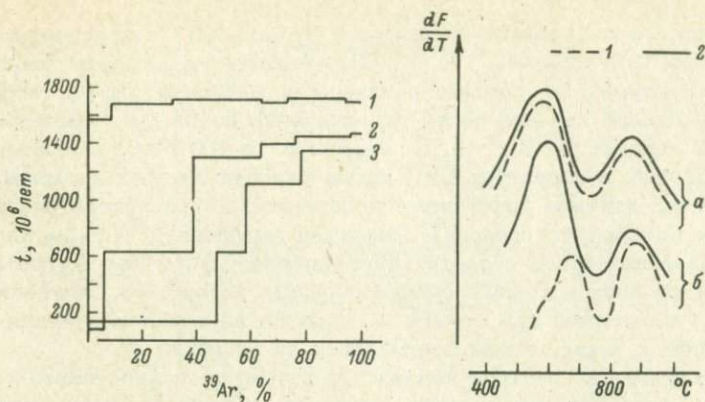


Рис. 24. Спектры возрастов для трех навесок биотита № 4111, облученных в реакторе ВВР-М (второе облучение).

1-3 - то же, что на рис. 22.

Рис. 25. Характер выделения $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ (^{39}Ar) в зависимости от температуры для неотожженной (а) и отожженной при 676° (б) навесок биотита № 4111.

1 - до второго облучения; 2 - после второго облучения.

Максимально приближены к исходному возрастному значению для образца № 4111 высокотемпературные (трудновыделимые) фракции Ar. Каким образом спектры отношений $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (или, иначе, спектры кажущихся возрастов) запечатлевают термическую историю минерала, предшествующую облучению? Для ответа на этот вопрос сопоставлены данные по выделению $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ и $^{39}\text{Ar}_{\text{нк}}$ для отожженной и неотожженной навесок биотита № 4111, представленные в виде температурной зависимости величины dF/dT , где F - кумулятивный выход, T - температура (рис. 25). Для неотожженной до облучения навески образца кривые выделения $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ и $^{39}\text{Ar}_{\text{нк}}$ идентичны, что и определяет плато возрастных значений (т.е. постоянство $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/^{39}\text{Ar}_{\text{нк}}$) во всем диапазоне газовой выделения. Для навески биотита № 4111, предварительно отожженной, характер выделения $^{39}\text{Ar}_{\text{нк}}$ практически совпадает с характером выделения $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ и $^{39}\text{Ar}_{\text{нк}}$ из неотожженной навески. Значит, оба изотопа $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ и $^{39}\text{Ar}_{\text{нк}}$ имеют возможность занять в кристаллической решетке одни и те же дефектные положения, энергетика которых определяется типом структуры биотита, но не исходной энергией ядра радиогенного изотопа Ar.

Независимость миграционных характеристик атомов Ar от энергии их внедрения в структуру биотита, иллюстрируемая рис. 25,

согласуется с наблюдениями диффузии атомов Хе в кристаллах CsJ (Elleman et al., 1969). Авторы этой работы вводили Хе в структуру CsJ самыми различными методами: от растворения Хе в кристалле при его росте до внедрения ионов Хе, образующегося при делении ^{235}U , т.е. с энергиями ≥ 100 МэВ. Для атомов Хе, введенных в структуру CsJ столь различными механизмами, получены идентичные диффузионные параметры (при концентрации Хе ниже некоторого предела). Характер выделения ^{40}Ar рад из отожженной навески в области низкотемпературного максимума отличается от прочих кривых, представленных на рис. 25. Этот изотоп Ar запечатлел при отжиге и сохранил во время облучения информацию о термическом воздействии на минерал.

Присутствие в спектрах кажущихся возрастов искусственно отожженных биотитов характерных признаков потерь ^{40}Ar рад подтверждает принципиальную возможность применения техники датирования по $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ к биотитам, испытывавшим чисто термическое воздействие.

Различия спектров кажущихся возрастов биотитов, потерявших часть ^{40}Ar рад в природных и искусственных условиях, отражает, вероятно, отличие экспериментальной модели потерь (вакуум, чисто термическое воздействие) от сложного комплекса природных условий воздействий внедрившейся интрузии на этот же минерал.

Такой вывод представляется нам вероятнее предположения об утере информации в спектрах кажущихся возрастов отожженных в природе биотитов во время их облучения в ядерном реакторе, поскольку в опыте по искусственному отжигу этого минерала характерный облик спектра сохранился даже при изменении дозы облучения в 70 раз.

Подводя итог, следует отметить, что спектральный вариант $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -метода датирования биотитов, частично потерявших ^{40}Ar рад в условиях контактной зоны, не дал новой возрастной информации в сравнении с классическим вариантом К-Аг-метода.

В спектрах кажущихся возрастов исследованных биотитов, в отличие от аргонограмм, нет признаков, указывающих на природное нарушение замкнутости К-Аг-системы.

Природный метаморфизм биотитов в контактной зоне вызывает скрытую перестройку их структуры, сопровождающуюся изменением спектра энергетических состояний атомов ^{40}Ar , сохранившихся в структуре. Однако, как уже было сказано, имеется принципиальная возможность определения методом $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возраста биотитов, испытывавших чисто термическое воздействие, хотя в природе такой механизм потерь ^{40}Ar , по-видимому, маловероятен.

Биотиты с избытком ^{40}Ar

Биотиты № 4568 и 305 b (коллекции С.Б. Лобач-Жученко и Л.К. Жирова) взяты из плагиомикроклиновых гранитоидов среднего те-

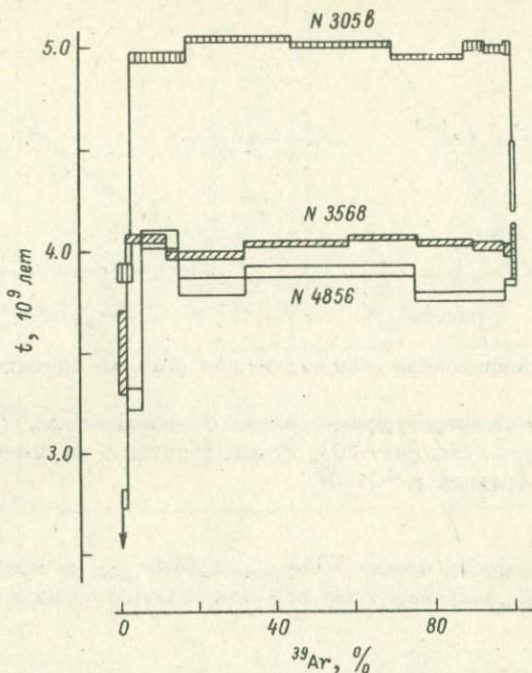


Рис. 26. Спектры значений кажущихся возрастов биотитов, содержащих избыточный ^{40}Ar .

чения р. Воронья (Кольский полуостров). Время образования этих кислых plutонических пород соответствует ранним этапам развития кольской серии: $2700 \cdot 10^6$ лет по аксессуарным урансодержащим минералам (Жиров и др., 1968; Герлинг и др., 1972; Кратц и др., 1976). Значения $\text{K}-\text{Ar}$ -возраста, полученные по биотитам — $4000 \cdot 10^6$ (№ 4568) и $5100 \cdot 10^6$ (№ 305b) лет, превышают данные $\text{Pb}-\text{U}$ -метода.

Высокие значения возраста, определенного $\text{K}-\text{Ar}$ -методом, характерны для пород, затронутых расщеплением и мигматизацией. В связи с этим все значения $\text{K}-\text{Ar}$ -возраста, превышающие $2700 \cdot 10^6$ лет, следует рассматривать как аномально высокие из-за присутствия в биотитах избыточного ^{40}Ar , генетически не связанного с распадом ^{40}K в структуре минералов.

Биотит № 4856 отобран из сульфидной жилы № 34 мончегорского плутона (Кольский полуостров). Мончегорский плутон представляет собой тонко расслоенную интрузию основных и ультраосновных пород, прорывающую гнейсы кольской серии. Согласно данным $\text{Rb}-\text{Sr}$ -метода, возраст плутона оценивается около 3.4 млрд. лет.

По данным $\text{K}-\text{Ar}$ -метода, минералы сульфидных жил характеризуются широким набором возрастных значений — от $3000 \cdot 10^6$ до

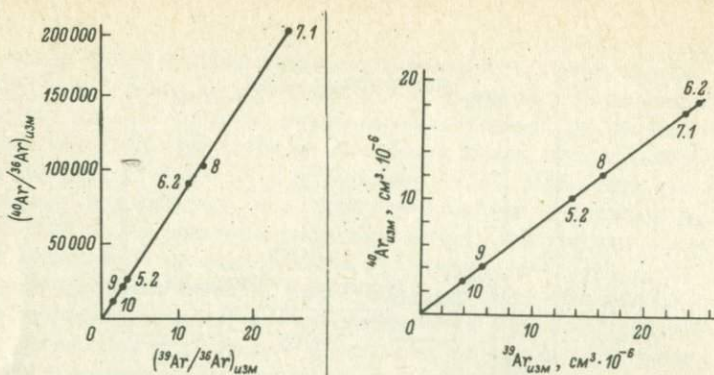


Рис. 27. Корреляционная диаграмма для образца биотита № 305 в.

Использованы температурные фракции с отношениями $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ в области плато (см. рис. 26). Числа у точек – температура соответствующих фракций в $^{\circ}\text{C}\cdot 10^2$.

Рис. 28. Зависимость между $^{40}\text{Ar}_{\text{изм}}$ и $^{39}\text{Ar}_{\text{изм}}$ в температурных фракциях газа, выделившегося при ступенчатом отжиге биотита № 305 в.

$12000\cdot 10^6$ лет (Морозова и др., 1975). Избыточный аргон присутствует во всех стадиях становления плутона, однако максимальные избытки его приурочены к последней стадии становления интрузии. K/Ar – отношение в образце биотита № 4857 соответствует возрасту $3760\cdot 10^6$ лет.

Спектры кажущихся возрастов, полученные в результате ступенчатого отжига облученных биотитов, приведены на рис. 26. Каждый из трех спектров представляет собой плато значений кажущегося возраста. Область плато распространяется на 95% всего выделения ^{39}Ar . В пределах плато вариации кажущихся возрастов от фракции к фракции в большинстве случаев не выходят за пределы возможных погрешностей возрастных определений (на уровне 2%).

Значения возраста, установленные по уровню плато в спектрах кажущихся возрастов (табл. 11), находятся в хорошем согласии с результатами $\text{K}-\text{Ar}$ – датирования. Таким образом, спектры кажущихся возрастов исследованных биотитов, содержащих избыточный ^{40}Ar , не несут никакой информации ни о факте присутствия избытка ^{40}Ar , ни о реальном времени образования минералов.

Ступенчатый отжиг минералов, облученных быстрыми нейтронами, позволяет использовать корреляционные построения в форме зависимости $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{изм}}$ от $(^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{изм}}$ для оценки возраста методом $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Такая система обработки экспериментального материала исключает необходимость делать необоснованные предположения о природе ^{36}Ar , присутствующего в газовых фракциях. Более того, свободный член в линейном уравнении типа

Таблица II

Аналитические данные по ступенчатому отжигу облученных биотитов

Температура выделения фракции, °C	Измеренные изотопные отношения		$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/^{39}\text{Ar}_{\text{нК}}$	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/\text{см}^3 \cdot 10^{-6}$	$^{39}\text{Ar}_{\text{нК}}/\text{см}^3 \cdot 10^{-10}$	Кажущийся возраст по фракциям, 10^6 лет	Возраст по плато, 10^6 лет
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$					
Образец № 4856							
400	840	1075	607	0.03	0.43	1300 ± 300	-
500	2630	1200	1975	0.07	0.33	2765 ± 38	-
600	2880	5500	2760	0.49	1.79	3268 ± 54	-
700	4680	20050	4510	1.90	4.22	4060 ± 45	} 3874
810	3940	26300	3890	2.97	7.63	3821 ± 35	
910	4100	27000	4050	7.60	18.75	3887 ± 35	
1000	3770	21800	3715	3.04	9.47	3750 ± 20	
1100	4425	2545	3905	0.36	0.92	3825 ± 20	-
Образец № 4568							
400	3700	3300	3370	0.75	2.2	3600 ± 200	-
500	4620	18500	4550	5.90	12.2	4074 ± 23	} 4025
600	4320	121000	4310	9.78	22.7	3986 ± 15	
700	4450	133000	4440	13.00	29.3	4033 ± 11	
800	4680	105000	4460	8.96	20.1	4047 ± 11	
900	4450	23800	4390	6.80	15.5	4018 ± 19	

Т а б л и ц а 11 (продолжение)

Температура выделения фракции, °C	Измеренные изотопные отношения		$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/^{39}\text{Ar}_{\text{TK}}$	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}, \text{см}^3 \cdot 10^{-6}$	$^{39}\text{Ar}_{\text{TK}}, \text{см}^3 \cdot 10^{-10}$	Кажущийся возраст по фракциям, 10^6 лет	Возраст по плато, 10^6 лет
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$					
1000 *	-	-	4330	3.70	8.5	3994	} 4025
1105	5150	1750	4280	0.73	1.7	3977±30	
1200	6950	745	4175	0.22	0.5	3930±50	
Образец № 305 в							
400	4088	19900	4060	1.43	3.5	3903±32	} 4982
520	7570	24400	7530	10.1	13.4	4959±19	
620	7806	89000	7840	18.9	24.2	5027±3	
710	7656	190000	7700	18.0	23.4	4993±11	
800	7402	101000	7420	12.1	16.3	4933±7	
900	7640	20200	7620	4.14	5.4	4974±18	
1000	7430	102000	7500	9.72	3.6	4946±18	
1100	7693	1802	6560	1.01	1.5	4959±31	
1200	12600	478	5200	0.18	0.4	4320±170	-

П р и м е ч а н и е. При оценке погрешности определения кажущегося возраста было принято $\epsilon_{\text{Ar}} = 0$.

* Фракция утеряна. $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ и $^{39}\text{Ar}_{\text{TK}}$ найдены путем интерполяции соответствующих значений для соседних температурных фракций.

$$y = ax + b$$

несет информацию об изотопном составе Ar, не связанного с радиоактивным превращением ядер K в структуре минерала (Merrihue, Turner, 1966; Breton, 1972; Ozima, Saito, 1973; Stukas, Reynolds, 1974).

На рис. 27 приведена корреляционная диаграмма, построенная по данным ступенчатого отжига биотита № 305 в. Уравнение линейной зависимости, найденное методом наименьших квадратов, имеет вид

$$({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{изм}} = (7630 \pm 93) ({}^{39}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{изм}} + (80 \pm 1180).$$

Следовательно, возраст образца № 305 в $(4967 \pm 19) 10^6$ лет. Свободный член корреляционного уравнения равен отношению

$$({}^{40}\text{Ar}_{\text{атм}} + {}^{40}\text{Ar}_{\text{изб}}) / ({}^{36}\text{Ar}_{\text{атм}} + {}^{36}\text{Ar}_{\text{изб}}) = 80 \pm 1180.$$

Значительная неопределенность этого отношения объясняется пренебрежимо малым вкладом атмосферного и избыточного * компонентов Ar по сравнению с общими измеряемыми его количествами: линия, аппроксимирующая зависимость между ${}^{40}\text{Ar}_{\text{изм}}$ и ${}^{39}\text{Ar}_{\text{изм}}$, проходит через начало координат (рис. 28).

Если не ставить под сомнение факт присутствия избыточного ${}^{40}\text{Ar}$ в трех исследованных биотитах, то следует признать, что корреляция между ${}^{40}\text{Ar}_{\text{изм}} = {}^{40}\text{Ar}_{\text{рад}} + {}^{40}\text{Ar}_{\text{изб}}$ и ${}^{39}\text{Ar}_{\text{нК}}$ не несет возрастной информации. Наличие функциональной зависимости, иллюстрируемой рис. 28, является результатом полной корреляции между ${}^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, ${}^{40}\text{Ar}_{\text{изб}}$ и ${}^{39}\text{Ar}_{\text{нК}}$ в различных температурных фракциях, отражающей лишь общность кинетики выделения этих изотопов при отжиге биотитов.

Таким образом, попытка применения нового метода датирования по отношениям ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ к биотитам с нарушенным K-Ar-отношением не привела к положительным результатам: спектры кажущихся возрастов биотитов не дали возможности установить ни истинный (или приближающийся к нему) возраст, ни сам факт „нарушения“ K-Ar-возраста.

Наша отрицательная оценка возможностей нового метода в применении к биотитам согласуется с выводами Панкхарста с сотрудниками, исследовавшими методом ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ биотиты из гнейсов Западной Гренландии (Pankhurst et al., 1973).

По данным K-Ar-метода для различных образцов биотита в этом регионе был получен широкий набор радиологических возрастов от $1900 \cdot 10^6$ до $3500 \cdot 10^6$ лет, что трактовалось авторами как резуль-

* Здесь под избыточным компонентом мы понимаем только тот Ar, который не связан кажущейся корреляционной зависимостью с K (или ${}^{39}\text{Ar}$).

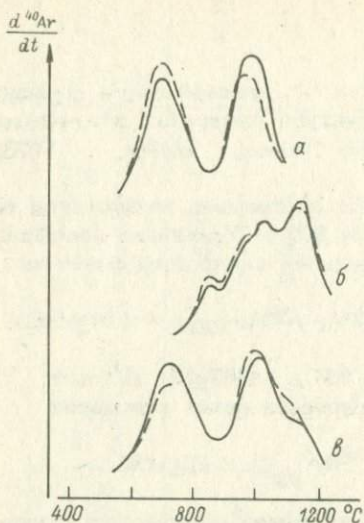


Рис. 29. Аргонogramмы биотитов № 4568 (а), 4856 (б) и 305 в (в) до (пунктирная линия) и после облучения (сплошная линия).

тат присутствия в переменных количествах избыточного ^{40}Ar . Для одного образца биотита (№ 155785) К-Аг-возраст оказался равным $4940 \cdot 10^6$ лет. Для всех биотитов, включая образец № 155785, спектры кажущихся возрастов представляли собой, по наблюдениям авторов, плато значения в широком диапазоне выделения $^{39}\text{Ar}_{\text{п.к}}$.

Причины невозможности датирования биотитов новым методом

связаны, вероятно, с особенностями кристаллической структуры этого минерала. Такой вывод можно сделать, сравнивая отрицательные результаты датирования биотитов с опытом успешного применения „спектрального“ варианта метода определения возраста по отношению $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ как при частичных потерях ^{40}Ar рад (например, Alexander et al., 1972; Huneke et al., 1972), так и в присутствии избытка ^{40}Ar (Kaneoka, 1974; Stukas, Reynolds, 1974). При каких обстоятельствах происходит потеря информации о сложной природной истории изотопов аргона в биотитах — при лабораторном отжиге минералов, при их облучении в ядерном реакторе или, наконец, во время природного воздействия на минерал? Для ответа на эти вопросы требуются дальнейшие специальные исследования. В частности, известно влияние облучения на характер выделения изотопов аргона при отжиге. Однако степень проявления этого эффекта зависит от типа кристаллической структуры минералов и от дозы облучения. Так, в нашем опыте с биотитами облучение практически не изменило облик аргонogramм (рис. 29), в то время как в работе Рейнольдса с сотрудниками (Reynolds et al., 1974) показано существенное изменение характера выделения Аг после облучения.

Новые возможности использования
щелочных полевых шпатов
при K-Ar -датировании
по изотопному отношению $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ *

За десятилетие, прошедшее со времени первой публикации о методе $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Merrihue, Turner, 1966), благодаря широкому использованию спектрального варианта этого метода при датировании лунных образцов получено убедительное подтверждение идей Меррихью и Турнера (например, Alexander et al., 1972; Huneke et al., 1972; Turner et al., 1973).

Однако интерпретация спектров кажущихся возрастов по отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ прежде всего для земных образцов минералов и горных пород, по-прежнему производится на качественном, интуитивном уровне. Облик возрастных спектров отражает историю существования K-Ar -систем минералов - это очевидно, но обычно современных знаний о механизмах природной миграции элементов в кристаллических структурах и о роли природных факторов в этих процессах недостаточно для однозначной расшифровки спектров кажущихся возрастов. Поэтому так важно накопление экспериментального материала, опробование широкого круга природных минералов в различных геологических ситуациях. В табл. 12 дан перечень работ, в которых исследованы спектры возрастов по отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ для минералов земного происхождения.

До настоящего времени внимание исследователей было обращено, главным образом, на минералы, богатые калием: щелочные полевые шпаты, биотиты, амфиболы, мусковиты, поскольку в таких минералах легче определить отношение $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, а проблему замкнутости геохимической K-Ar -системы, казалось, можно решить, используя спектральный вариант метода $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

Наиболее изучены с помощью новой методики датирования биотиты (табл. 12). Обнаружилось, вопреки ожиданиям, что этот минерал мало перспективен при датировании методом $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Даже при относительно малых потерях ^{40}Ar биотиты не сохраняют информацию об истинном времени своего образования. Более того, "омоложенные" биотиты могут иметь спектры кажущихся возрастов по отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ в форме плато, что может быть принято ошибочно за признак ненарушенной потерями K-Ar -системы, а уровень плато - за истинный возраст минералообразования. Присутствие избыточного аргона также не удается диагностировать в спектрах кажущихся возрастов (см. выше, с. 62). Целью нашей работы являлась оценка возможностей спектрального варианта

* По материалам статьи: Ашкинадзе Г.Ш., Горюховский Б.М., Шуколоков Ю.А. Новые возможности использования щелочных полевых шпатов при K-Ar -датировании (метод $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$). - В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., 1977. - Прим. отв. ред.

Т а б л и ц а 12

Применение спектрального варианта $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -метода датирования по мономинеральным фракциям для образцов земного происхождения

Исследованные минералы					Литература
щелочные полевые шпаты	биотиты	мусковиты	амфиболы	прочие минералы	
	+				Ашкинадзе и др., 1976
	+				Ашкинадзе и др., 1977б
+					Ашкинадзе и др., 1977а
+					Albarede et al., 1973
	+				Berger, 1975
	+				Bowin, Reyholds, 1975
	+	+			Brereton, 1972
	+		+	Пироксен	Bryhni et al., 1971
	+		+		Dallmeyer, 1974
	+		+		Dallmeyer, 1975
	+		+		Dallmeyer et al., 1975
+	+	+	+	Плагиоклаз	Dalrymple, Lanphere, 1974
+	+	+			Fitch et al., 1969
	+	+	+		Hanson et al., 1975
+	+	+		Нефелин	York, Berger, 1969
	+		+		Lanphere, Dalrymple, 1971
			+		Pankhurst et al., 1973
			+		Stukas, Reynolds, 1974

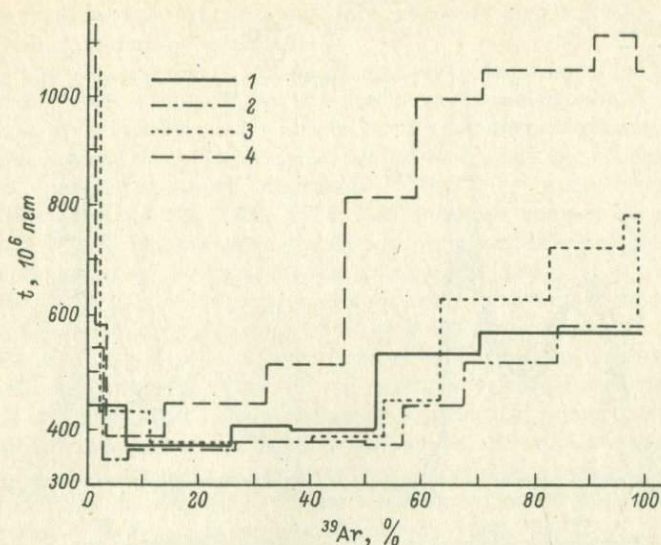


Рис. 30. Спектры возрастов микроклинов из беломорских гнейсов в зоне их контакта с интрузией Озерная Варака.

Номер микроклина и расстояние мест отбора образца от контакта: 1 - № 3882, 370 м; 2 - № 3905, 525 м; 3 - № 3971, 675 м; 4 - № 4127, 1120 м.

$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -метода датирования щелочных полевых шпатов. Минералы этого класса обычно не применяются для датирования классическим $\text{K}-\text{Ar}$ -методом. Установлена высокая подвижность $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в щелочных полевых шпатах, приводящая к занижению возрастных значений (Герлинг, 1961). Однако некоторая доля $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в этих минералах удерживается относительно прочно. Такое двойственное поведение $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ как раз и есть то качество, которое в принципе необходимо для успешного применения спектрального варианта $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -метода.

Нами выполнено датирование $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом коллекции микроклинов, отобранных И.М. Морозовой и Н.И. Яскевичем из гнейсов беломорской серии вблизи их контакта с щелочно-ультраосновной интрузией Озерная Варака (Сев. Карелия) каледонского магматического комплекса. Возраст гнейсов беломорской серии (точнее, время начала полного сохранения $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ биотитами и амфиболами) определен как $1780 \cdot 10^6$ лет (Морозова и др., 1973).

Детальное описание интрузии Озерная Варака и зоны ее контактного воздействия на вмещающие гнейсы приведено в работе А.А. Кухаренко с сотрудниками (1965). В современном эрозионном срезе интрузивный массив имеет изометрическую форму и концент-

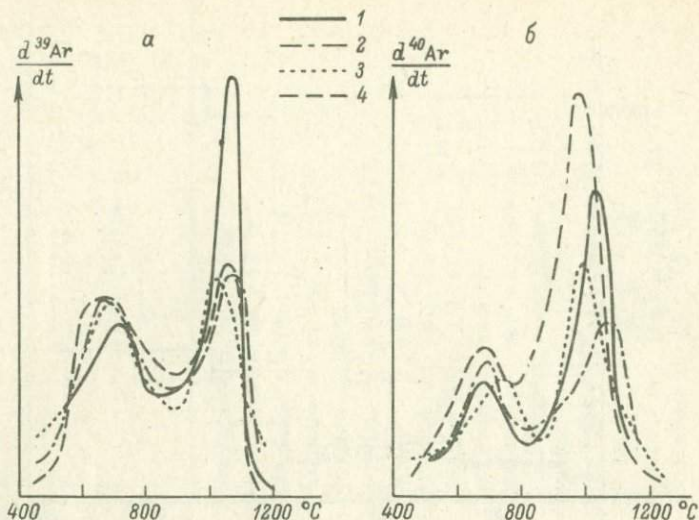


Рис. 31. Дифференциальный выход радиогенных изотопов ^{39}Ar (а) и ^{40}Ar (б) при отжиге микроклинов из зоны контакта с интрузией Озерная Варака.

Обозначения те же, что на рис. 30.

рически-зональное строение. Ряд признаков косвенного порядка указывает на штокообразную форму интрузии с контактами крутого падения. Магматическая деятельность при становлении интрузии протекала в виде четырех фаз активности, разобщенных во времени.

Время проявления каледонского магматизма в Сев. Карелии, по данным K-Ar -метода, 300–400 млн. лет. Единичное определение возраста для пород интрузии Озерная Варака выполнено K-Ar -методом по биотиту и дало значение $400 \cdot 10^6$ лет (Морозова и др., 1973).

Контактное воздействие интрузии на вмещающие гнейсы проявилось главным образом в сиенитизации (фенитизации) последних. Ширина зоны фенитизации вдоль южной границы интрузии (где отобраны микроклины) достигает 400–500 м, хотя отдельные жилы, секущие структуры гнейсов, встречаются в 600 м и далее от контакта. Процесс фенитизации был длительным, неоднократным и протекал в условиях тектонических подвижек.

Образцы микроклинов отобраны из беломорских гнейсов на различных расстояниях от интрузии. После облучения минералов быстрыми нейтронами в ядерном реакторе произведен ступенчатый отжиг минералов и изотопный анализ температурных фракций аргона. По отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ во фракциях рассчитаны значения кажущихся возрастов. Вариации кажущегося возраста по мере выделения ^{39}Ar

из нагреваемых микроклинов представлены на рис. 30 в виде спектров кажущихся возрастов.

На рис. 31 раздельно показана кинетика выделения радиогенных изотопов ^{39}Ar (а) и ^{40}Ar (б) при отжиге минералов. Кривые построены путем дифференцирования по температуре функции кумулятивного выхода от температуры. Подобного рода построение помогает понять природу вариаций отношений $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ в спектрах. Для трех микроклинов (№ 3905, 3971, 4127) форма кривых выделения изотопа ^{39}Ar практически идентична, что отражает общий для этих образцов характер распределения атомов К (рис. 31, а). В распределении ^{40}Ar рад в структуре микроклинов запечатлен природный процесс частичной дегазации образцов. По мере удаления от контакта с интрузией уменьшается степень природного отжига, увеличивается сохранность ^{40}Ar рад и соответственно возрастает амплитуда второго пика газовыделения. Амплитуда первого максимума газовыделения одинакова во всех образцах. В этом состоянии ^{40}Ar рад был полностью отожжен при прогреве в тепловом поле интрузии. По окончании действия природного отжига вновь началось накопление ^{40}Ar рад в первом состоянии (рис. 31, б).

Образец № 3882 отобран на расстоянии 370 м от интрузии в пределах зоны фенитизации, представляющей химический ореол интрузии. В этой обстановке, вероятно, частично изменилась первичная структура минерала, что привело к отклонению от общего для остальных образцов характера выделения ^{39}Ar . По этой же причине выпадает из общей закономерности кинетика выделения изотопа ^{40}Ar рад (рис. 31, б) и спектр кажущихся возрастов (см. рис. 30).

Качественно четыре спектра кажущихся возрастов одинаковы — каждый из спектров имеет три характерные области, различающиеся по набору возрастных значений (см. рис. 30).

I область — начальные этапы выделения ^{39}Ar (до 10% от общего количества этого изотопа в минералах). В этой области возможны как аномально высокие возрастные значения, превышающие реальный возраст, так и минимальные для всего спектра.

II область — устойчиво минимальные значения кажущихся возрастов. По абсолютной величине возрастные значения для всех спектров в этой области практически одинаковы, но диапазон выделения ^{39}Ar существенно отличается от образца к образцу: по мере приближения места отбора образца к интрузии II область возрастных значений становится все более обширной и достигает 50% ^{39}Ar .

III область — монотонное нарастание возрастных значений от минимума, соответствующего области II, до предельных, максимальных значений в самых высокотемпературных газовых фракциях.

Ни в одном из спектров возрастные значения не достигают реального возраста ($1780 \cdot 10^6$ лет). Существует явная тенденция к увеличению предельного возрастного значения в спектре по мере удаления микроклина от контакта с интрузией. Последовательность изменений характерных значений кажущихся возрастов, найденных

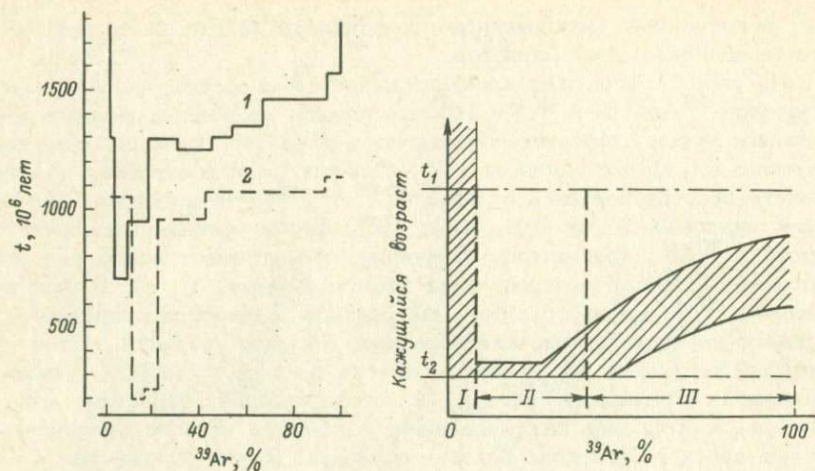


Рис. 32. Спектры кажущихся возрастов микроклинов.

1 - микроклин (Fitch et al., 1969), истинный возраст 1880 млн. лет ($\text{Rb}-\text{Sr}$ -метод); 2 - микроклин MM-43A (Lanphere, Dalrymle, 1971), истинный возраст 1400-1500 млн. лет ($\text{Rb}-\text{Sr}$ - и $\text{Pb}-\text{U}$ -методы), термическое воздействие 160-180 млн. лет ($\text{Pb}-\text{U}$ - и $\text{K}-\text{Ar}$ -методы).

Рис. 33. Обобщенный вид спектра кажущихся возрастов для микроклинов возраста t_1 , испытавших эпизодическое тепловое воздействие в течение времени t_2 .

I-III - характерные области в спектрах кажущихся возрастов (см. текст).

по $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, и корреляция этих изменений с положением образцов по отношению к интрузии иллюстрирует табл. 13.

Деление спектров кажущихся возрастов микроклинов, испытавших наложенное тепловое воздействие, на три характерные области может быть применено для всех имеющихся в литературе аналогичных данных (Fitch et al., 1969; Lanphere, Dalrymle, 1971; Berger, 1975). В качестве примера на рис. 32 приведены спектры кажущихся возрастов в случае частичных эпизодических потерь ^{40}Ar рад. На рис. 33 дана идеализированная схема таких спектров.

Выделение в спектрах трех основных областей соответствует модели, предложенной Фитчем с сотрудниками для объяснения природы спектров кажущихся возрастов (Fitch et al., 1969). Согласно таким представлениям, область I в спектрах характеризу-

Т а б л и ц а 13

Характерные возрастные значения, рассчитанные по отношению $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, для образцов микроклинов, отобранных на различных расстояниях от интрузии Озерная Варака

Номер образца	Расстояние от места отбора до контакта с интрузией, м	K, %	Возрастное значение, 10^6 лет		
			по сумме всех фракций в спектре	среднее в области II	максимальное в области III
3882	370	10.05	460	376 ± 5	555 ± 8
3905	525	11.75	430	360 ± 6	570 ± 15
3971	675	11.37	515	373 ± 4	782 ± 9
4127	1120	12.87	725	373 ± 3	1110 ± 14
4126	1350	12.75	—	462 ± 11	1270 ± 23

Примечание. Максимальное возрастное значение в области III рассчитано по фракциям, в которых выход $^{39}\text{Ar} > 1\%$.

От ту часть ^{40}Ar рад в минерале, которая в результате наложенного воздействия мигрировала, сместилась из исходного положения в кристаллической решетке, большей частью „потерялась“, но частично „застряла“ в различного рода микропорах (в кавернах, микротрещинах, в межзерновом пространстве). Кажущиеся возрасты в этой области лишены какого-либо реального геохронологического смысла.

Область II представляет собой совокупность фракций, для которых получены минимальные возрастные значения. По-видимому, газы, соответствующие этой области спектра, выделяются из наиболее „рыхлых“, насыщенных дефектами участков структуры. Энергия активации перемещения атомов Ar в этих участках оказалась достаточно малой, для того чтобы при воздействии теплового поля интрузии ^{40}Ar рад выделился из таких участков практически полностью. После прекращения действия теплового импульса в обезгаженных участках структуры вновь началось накопление ^{40}Ar рад и, таким образом, значения кажущегося возраста соответствуют времени внедрения интрузии или дают максимальный его предел.

Среднее значение кажущихся возрастов микроклинов беломорских гнейсов (Северная Карелия) для области II составляет $360 \cdot 10^6$ лет (см. рис. 30). Эта величина соответствует времени проявления каледонской магматической активности в Северной Карелии (Кухаренко и др., 1965). Доля ^{39}Ar , определяющая область II в спектрах кажущихся возрастов исследованных микроклинов, меняется от 10% в наиболее удаленном от контакта с интрузией образце № 4127 до 50% в микроклинах, максимально приближенных к контакту

(см. рис. 30). Это означает, что „расширение“ области II зависит от величины теплового импульса: по мере увеличения длительности и температуры наложенного воздействия увеличивается вероятность полной „потери“ ^{40}Ar из состояний с большими значениями энергии активации перемещения.

Возможность нахождения ^{40}Ar рад в структурах природных минералов в различных энергетических состояниях показана непосредственными экспериментальными наблюдениями. Герлинг определил пять энергетических состояний ^{40}Ar рад в микроклин-пертите Панфилова Варака (Герлинг, 1961) с энергиями активации выделения 15, 26, 42, 99 и 130 ккал/г-атом. Этот результат (т.е. множественность энергий активации миграции) ставится под сомнение Массетом (Musset, 1969) в обзоре работ, посвященном проблеме диффузии в K-Ar-геохронологии. Однако на рисунке, приведенном в этой работе на с. 296, где сведены многочисленные экспериментальные данные о диффузии Ar в полевых шпатах, явно видны изломы экспериментальных прямых. Как известно, на графике Аррениуса такие изломы указывают на изменение энергии активации диффузии. Прямолинейные зависимости в системе координат Аррениуса получены лишь в экспериментах, выполненных в узком диапазоне температур.

Механизм формирования сложного облика спектров кажущихся возрастов, предложенный Фитчем (Fitch et al., 1969), основан на анализе миграции Ar в реальных природных кристаллах, неизбежно содержащих различного типа дефекты. В физике твердого тела давно установлено, что распределение дефектов по значениям энергии практически непрерывно в некотором диапазоне, т.е. правильнее говорить не о единичных значениях энергетических состояний дефектов, а о спектрах соответствующих значений (Vand, 1943; Динс и Виньярд, 1960; Primak et al., 1961). Авторы указанных работ пришли к выводу, что кинетика стжига дефектов твердых тел удовлетворительно описывается уравнениями первого порядка. Мурин с сотрудниками (Мурин и др., 1962) показали применимость этой теории к термическому отжигу радиогенных газов из природных минералов. Дальнейшее развитие этих идей в применении к природным системам дано в работе Морозовой и Ашкинадзе (Морозова, Ашкинадзе, 1971).

Кинетическое уравнение первого порядка в применении к термическому отжигу ^{40}Ar рад в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = -B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)n, \quad (22)$$

где n - количество атомов ^{40}Ar рад в данном энергетическом состоянии; E - энергия активации отжига, ккал/моль; B - частотный фактор, с^{-1} ; R - газовая постоянная (1,99 кал/(моль·К)); T - температура в абсолютной шкале; t - время, с.

Решение дифференциального уравнения (22) имеет вид:

$$n_t = n_0 \exp \left[-Bt \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right], \quad (23)$$

где n_0 - исходное число атомов в энергетическом состоянии E ; n_t - число атомов, сохранившееся в энергетическом состоянии E к моменту времени t .

Если ^{40}Ar рад распределен в исследуемом минерале по состояниям $n_0(E)$, то общее количество газа, оставшегося в минерале к моменту t , будет

$$N = \int_0^{\infty} n_0(E) \theta(E, t) dE. \quad (24)$$

Все изменения функции $\theta(E, t)$ от 0 до 1 происходят в узком интервале энергий $(2-3)RT$. Производная этой функции по энергии максимальна при

$$E = RT \ln Bt. \quad (25)$$

При изменении параметра B функция $\theta(E, t)$ транслируется вдоль оси энергии со скоростью, пропорциональной $\ln t$. В приложении к изотермическому отжигу это означает, что в момент времени t происходит отжиг радиогенного газа в энергетическом состоянии E_1 , определяемом уравнением

$$E_1 = RT \ln Bt, \quad (26)$$

В этот момент времени ^{40}Ar рад уже полностью отожен из состояний $E < E_1$, но еще не затронут в энергетических состояниях $E > E_1$.

Такое допущение можно сделать, имея в виду узкий диапазон существования функции $\theta(E, t)$. Например, при температуре изотермического отжига 400°C отжиг в каждый момент времени происходит из энергетической зоны шириной ~ 3 ккал/моль.

Пользуясь уравнением (26), можно попытаться оценить для природных микроклинов температурно-временные условия, при которых кажущиеся возрасты в спектрах (область II) соответствуют времени внедрения интрузии, т.е. найти длительность (t) и температуру (T) теплового импульса, который приводит к полному отжигу ^{40}Ar рад из состояний, определяющих область II спектров кажущихся возрастов. Для этого необходимо задать реальные значения E и B и получить наборы t и T , которые превращают уравнение (26) в тождество.

В наших опытах область II спектров кажущихся возрастов составляют газовые фракции, выделяющиеся из минералов при $600-800^\circ\text{C}$. В этой температурной области Фоланд (Foland, 1974), пользуясь феноменологическими уравнениями классической диффузии, определил энергию активации диффузии ^{40}Ar рад в гомогенном ортоклазе: 42 ккал/моль. По данным Герлинга (1961), у микрокли-

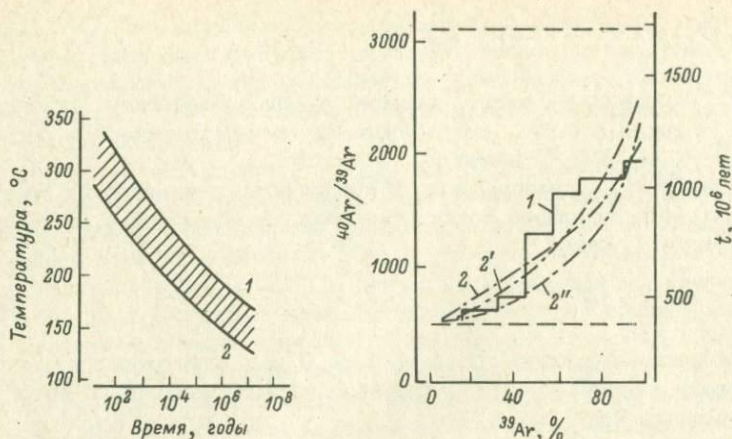


Рис. 34. Расчетные температура и время действия теплового импульса, создающего в спектрах кажущихся возрастов микроклинов область минимальных значений (II), отвечающих реальному времени теплового воздействия.

Значения B , с^{-1} : 1 - 10^6 ; 2 - 10^8 .

Рис. 35. Сопоставление спектра кажущихся возрастов микроклина № 4127 (1) с теоретическими кривыми, рассчитанными по диффузионной модели Турнера (Turner, 1968) (2-2^{II}).

Значения диффузионного параметра G : 2 - 0.2; 2^I - 0.4; 2^{II} - 0.6.

пертита также есть энергетическое состояние $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ (42 ккал/моль). Таким образом, параметр E для подстановки в уравнение (26) можно принять равным 42 ккал/моль.

В оценке параметра B существует большая неопределенность. Известно, что B зависит от типа структуры минерала, геометрических параметров кристаллической решетки и от температурного режима, в котором происходит отжиг (Морозова, Ашкинадзе, 1971). Ввиду отсутствия непосредственных определений параметра B для микроклинов мы ориентировались на данные, приведенные в работе Праймака (Primaket al., 1961), оценившего диапазон изменений частотного фактора при отжиге стеклообразного кремнезема. Для энергий ≈ 40 ккал/моль рекомендуемое им значение $B = 10^8 \text{ с}^{-1}$. При расчете мы использовали $B = 10^6-10^8 \text{ с}^{-1}$.

На рис. 34 приведены расчетные температурно-временные условия, необходимые для появления в спектрах кажущихся возрастов микроклина минимума, соответствующего реальному времени наложенного теплового воздействия. Зависимость дает количественное

подтверждение общеизвестного свойства микроклинов частично терять ^{40}Ar рад при относительно „слабых“ природных воздействиях. Так, например, достаточно теплового воздействия с максимальной температурой 250–300°C в течение 100 лет для полного удаления ^{40}Ar рад из состояний с энергиями 42 ккал/моль. Это обстоятельство делает микроклины практически непригодными для датирования классическим K–Ar–методом, но превращается в ценное качество при использовании спектрального варианта $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ –метода благодаря характерному спектру состояний ^{40}Ar рад в микроклинах. Оказывается возможным установить факт природного теплового воздействия на минерал и оценить возраст этого наложенного воздействия.

Область III объединяет наиболее высокотемпературные газовые фракции, для которых природный отжиг проявился в частичных потерях ^{40}Ar рад. Для этой температурной области при описании процесса миграции радиогенного газа сомнительна применимость кинетических уравнений первого порядка: во-первых, уже отожжены дефекты, которыми объясняется существование области II в спектрах; во-вторых, монотонное нарастание кажущихся возрастов в широком температурном диапазоне (см. рис. 32) не соответствует узкой (в энергетическом смысле) области существования функции отжига, характерной в случае действия кинетических уравнений первого порядка.

Турнер (Turner, 1969) применил модель классической диффузии для объяснения сложной формы спектров кажущихся возрастов метеоритов Бербеле и Колби. Фактические спектры кажущихся возрастов метеоритов и расчетные кривые находятся в хорошем согласии при подборе соответствующей модели агрегатного строения образцов. В основу расчета положено классическое уравнение диффузии из шара. Построены теоретические спектры $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ для случая частичного эпизодического обезгаживания образцов. Путем подбора расчетной кривой, совпадающей с экспериментально найденным спектром $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, теоретически возможно реконструировать истинный возраст образцов в случаях, когда кажущиеся возрасты последних температурных фракций не достигают истинных значений.

Пользуясь математическим аппаратом Турнера, мы рассчитали теоретические спектры $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ для случая, соответствующего природной ситуации для образца № 4127: истинный возраст 1780×10^6 лет, при термическом воздействии на минерал $370 \cdot 10^6$ лет тому назад минерал потерял 75% ^{40}Ar рад. Расчет выполнен для совокупности сферических зерен с логарифмически нормальным распределением зерен по радиусам (рис. 35).

Можно говорить о совпадении в общих чертах данных эксперимента и теории, основанной на модели классической диффузии. Это, по нашему мнению, может свидетельствовать в пользу применимости классического диффузионного подхода к интерпретации области III в спектрах кажущихся возрастов микроклинов.

Количественное совпадение экспериментальных и теоретических спектров маловероятно в силу многих осложняющих обстоятельств, действующих в природных объектах. Так, относительно устойчивые к отжигу дефекты могут присутствовать в минералах при температурах, соответствующих газовой выделению в области III. Эти дефекты осложняют ход диффузионного процесса. В процессе отжига микроклинов в лабораторных условиях неизбежно перестраиваются границы микроблоков кристаллических „мозаичных“ структур и таким образом меняется геометрия первичных участков, ответственных за кинетику диффузии в эксперименте и в природной обстановке. Следует подытожить представления об основных физических процессах, определяющих вид спектров.

1. Общий ход газовой выделения характеризуется диффузионными процессами, описываемыми классическими уравнениями диффузии.

2. Кинетика газовой выделения осложнена дефектностью кристаллической структуры. Дефекты могут облегчить миграцию радиогенных газов или же действовать как ловушки, задерживающие миграцию газов.

3. В природных условиях непрерывно идут процессы, меняющие фазовые соотношения и структурную упорядоченность щелочных полевых шпатов. Это, по-видимому, приводит к непрерывным потерям ^{40}Ar рад во всем энергетическом спектре. Такие потери уменьшают вероятность обнаружить при исследовании высокотемпературных фракций возрастные значения, близкие истинным возрастам.

Таким образом, калиевые полевые шпаты в природных условиях легко теряют часть ^{40}Ar рад, что приводит к заниженным $\text{K}-\text{Ar}$ -возрастным значениям. Благодаря использованию спектрального варианта $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -метода в ряде случаев стало возможным получение возрастной информации по микроклинам, несмотря на нарушение $\text{K}-\text{Ar}$ -системы.

В реальной геологической обстановке частой причиной потерь ^{40}Ar рад являются эпизодические тепловые воздействия. Путем изучения спектров кажущихся возрастов микроклинов, отобранных в зоне действия контактного метаморфизма (внедрение каледонской щелочной интрузии в гнейсы беломорской серии Северной Карелии), и анализа литературных данных для аналогичных геологических ситуаций установлена типичная, стандартная форма спектров кажущихся возрастов микроклинов, подвергнутых действию природного теплового воздействия на минерал. В такой ситуации спектры кажущихся возрастов микроклинов имеют три характерные области, которые могут быть интерпретированы следующим образом.

В области I выделяется до 10% ^{39}Ar в температурном диапазоне до 500–600°C. ^{40}Ar рад в этой области есть остаточный продукт природной миграции газа в минералах. Возрастные значения области I лишены реального геологического смысла.

Область II объединяет газовые фракции с минимальными возрастными значениями. Доля ^{39}Ar , выделяющегося в этой области, и температурный диапазон зависят от степени природного прогрева микроклинов. Возрастные значения с высокой степенью вероятности

соответствуют времени природного отжига или же верхнему пределу этого времени.

В области III выделяется ^{40}Ar рад, наименее затронутый природным прогревом. Как правило, отмечается монотонное нарастание значений кажущегося возраста по мере увеличения температуры лабораторного отжига. Возраст, вычисленный по высокотемпературным фракциям аргона, ближе реальному геологическому возрасту образцов, чем возраст, полученный классическим K-Ar-датированием. Тем не менее даже максимальные возрастные значения в спектрах соответствуют лишь минимальным возможным значениям истинного возраста. Есть основания считать, что кинетика газовой выделенности в области III в общем определяется диффузионными процессами, описываемыми уравнениями классической диффузии. Реальная дефектность природных кристаллов искажает течение диффузионных процессов и препятствует применению методов количественной интерпретации спектров. Занижение возрастных значений в высокотемпературных газовых фракциях, вероятно, является следствием пертигизации и структурного упорядочения щелочных полевых шпатов. В дальнейшем будут изучены количественные взаимоотношения между степенью структурных превращений полевых шпатов и уровнем возрастных значений в области III.

Опыт применения спектрального варианта нейтронно-индукционного метода $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ к плагиоклазам Федоровской свиты Алдана*

Из вмещающих гнейсов Федоровской свиты Алдана были отобраны образцы плагиоклаза № 4559 и 4560 соответственно в 100 и 1800 м от контакта с интрузией нефелиновых сиенитов Голец Паленый, а образцы плагиоклаза № 5040 - на расстоянии 1350 м от контакта с аналогичной интрузией Батько. По U-Pb-изохроне для мраморов из этой системы получены возрастные значения 2,4 и 3,0 млрд. лет (Виноградов и др., 1976). Rb-Sr-методом для Федоровской свиты определен возраст 1,97 млрд. лет, а K-Ar-методом по амфиболам - 1,8-2,1 млрд. лет (Морозова и др., 1978).

Традиционным K-Ar-методом для образцов плагиоклаза № 4559, 4560 и 5040 получены значения 0,62, 0,71, 1,15 млрд. лет соответственно. Эти же образцы были проанализированы $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом (спектральный вариант).

* По работе: Гороховский Б.М., Ашкинадзе Г.Ш., Шуколоков Ю.А. Опыт применения спектрального нейтронно-индукционного метода ^{39}Ar к плагиоклазам Федоровской свиты Алдана. - В кн.: Геологическая интерпретация данных геохронологии. Тез. докл. XX юбилейн. сессии. Иркутск, 1977, с. 66. - Прим. отв. ред.

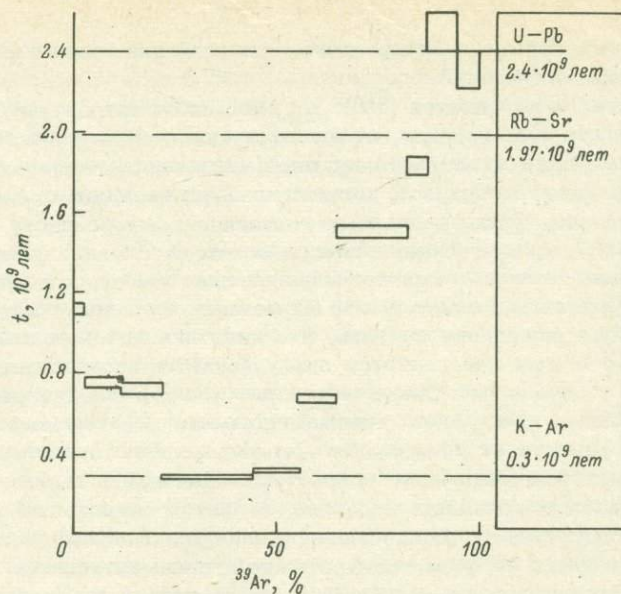


Рис. 36. Спектр кажущихся возрастов образца плагиоклаза № 5040, отобранного на расстоянии 1350 м от контакта с сиенитовой интрузией Батько.

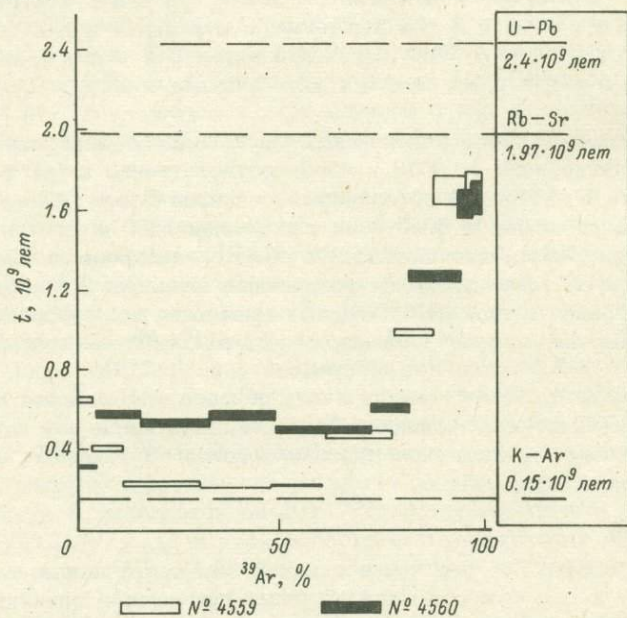
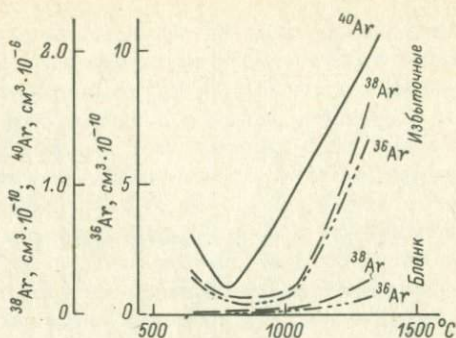


Рис. 37. Спектры кажущихся возрастов образцов плагиоклаза № 4559 и 4560, отобранных на расстояниях 100 и 1800 м соответственно от контакта с сиенитовой интрузией Голец Паленый.

Рис. 38. Кривые выделения ^{36}Ar , ^{38}Ar и ^{40}Ar из необлученного образца плагиоклаза № 4559 при ступенчатом выделении и бланк ^{36}Ar и ^{38}Ar по одним и тем же четырем температурным фракциям.



Плагиоклазы (рис. 36, 37) имеют типичную для полевых шпатов седловидную форму спектров кажущихся возрастов с незначительно поднятыми ступенями в низкотемпературной части для образца № 5040. По среднетемпературным газовым фракциям максимальное время наложенного воздействия – время внедрения интрузии для этого плагиоклаза – 300 млн. лет. Возраст интрузии по К-Аr-методу также 300 млн. лет (Морозова и др., 1978).

В низкотемпературной части (см. рис. 37) седловидного спектра у образца плагиоклаза № 4559 есть поднятые ступени, у образца № 4560 они отсутствуют. По спектру ближнего к интрузии образца № 4559, максимальное время внедрения интрузии – 230 млн. лет. Возраст интрузии по К-Аr-методу 150 млн. лет (Морозова и др., 1978).

Таким образом, по спектрам кажущихся возрастов этих плагиоклазов, как и в случае микроклинов, удается, по-видимому, оценить верхний предел времени наложенного процесса.

Но интерпретация данных по высокотемпературным фракциям менее однозначна. На первый взгляд, совпадение возрастных данных для двух высокотемпературных фракций образца плагиоклаза № 5040 (2.30–2.49 млрд. лет) с результатом U-Pb-датирования (2.4 млрд. лет) не случайно. Отсутствие (см. рис. 37) подобного же совпадения для образцов № 4559 и 4560 можно было бы объяснить тем, что они взяты в экзоконтакте интрузии Голец Паленый, где происходили не только термические, но и интенсивные химические процессы (под действием гидротермальных растворов).

Однако при исследовании плагиоклазов нельзя забывать об их способности содержать избыточный аргон. Новый спектральный вариант нейтронно-активационного метода $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ перспективен при решении проблемы избыточного аргона. Один из достоверных индикаторов избыточного аргона – изотоп ^{36}Ar . Если минерал захватил избыточный аргон, в нем обязательно должен содержаться и ^{36}Ar .

Фон нашей установки при температуре 1350°C был 10^{-10} см³ ^{36}Ar . Это позволило уверенно измерять в исследуемых пробах ^{36}Ar , выделяющийся в том же температурном диапазоне, что и

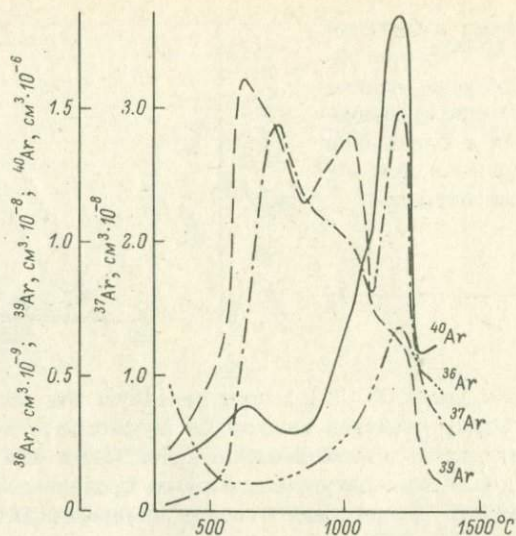


Рис. 39. Кривые выделения изотопов аргона из образца плагиоклаза № 4559 (100 м от контакта с интрузией Голец Паленый).

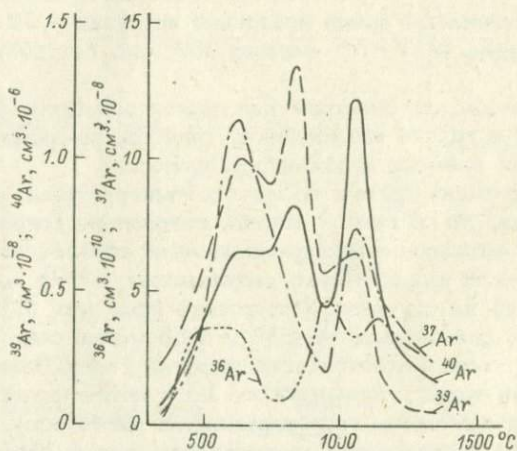


Рис. 40. Кривые выделения изотопов аргона из образца плагиоклаза № 4560 (1800 м от контакта с интрузией Голец Паленый).

^{37}Ar , ^{39}Ar , ^{40}Ar . Следовательно, исходя даже только из данных о содержании ^{36}Ar в исследованных образцах, оказалось возможным фиксировать присутствие в них избыточного ^{40}Ar .

Была проведена прямая экспериментальная проверка наличия избыточного аргона в кристаллической структуре необлученного минерала. Обнаружение аргона опровергало бы любую версию о генерации ^{36}Ar в минерале во время облучения в ядерном реакторе по какой-либо неучтенной ядерной реакции. Для проверки была снята зависимость бланка от температуры и проведен ступенчатый отжиг необлученного образца плагиоклаза № 4559 по одним и тем же чегырем температурным фракциям в один день (рис. 38). Из сравнения кривых выделения изотопов ^{40}Ar и ^{36}Ar на рис. 39 и 40 видно совпадение их общего характера: большая часть обоих изотопов находится глубоко в структуре минерала и выделяется при высокой температуре. Различие кривых объясняется малой разрешающей способностью ступенчатого отжига при малом (4 и 10) и неодинаковом числе фракций. Содержание ^{40}Ar и ^{36}Ar в необлученном и облученном образце № 4559 в пределах погрешности эксперимента совпадает.

Изотоп ^{36}Ar мог образоваться в этом древнем минерале за счет природной нейтронной активации ^{35}Cl . Основным источником нейтронов в анализированных гнейсах — реакция (α, n) на легких ядрах. Но измеренные в опыте количества ^{36}Ar не менее чем в 100 раз больше количества, генерированных в минерале за 2 млрд. лет.

Если предположить, что избыточный ^{36}Ar захвачен при кристаллизации силиката из магмы, то его должно быть $4 \cdot 10^{-8}$ см³/г, т.е. измеренный избыточный ^{36}Ar (10^{-8} см³/г), возможно, — оставшаяся часть именно такого ^{36}Ar .

Следует отметить, что благодаря кривым выделения изотопов аргона можно получать информацию о минеральных составляющих, ответственных за те или другие возрастные значения. Например, можно сделать вывод, что аргон выделяется преимущественно из ортоклазовой фазы твердого раствора в диапазоне температур 750–900°C, так как в газовых фракциях этого температурного диапазона отношение $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, эквивалентное Ca/K -отношению, низкое (см. рис. 40).

Таким образом, полученные данные ясно демонстрируют, что традиционным K-Ar-методом нельзя датировать плагиоклазы со сложной термической историей и с избытком ^{40}Ar , тогда как метод $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ позволяет найти время вторичного термического воздействия или его верхний предел, а также идентифицировать избыточный ^{40}Ar .

И с с л е д о в а н и е м е т о д о м $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$
 м и н е р а л ь н ы х ф р а к ц и й л е й к о д и а б а з а
 я т у л и й с к о г о к о м п л е к с а
 Ц е н т р а л ь н о й К а р е л и и *

По цирконам из лейкодиабазы, прорывающего кварциты среднего ятулия, получена U-Pb-изохрона, дающая возраст 2.18 ± 0.06 млрд.

* См. сноску к с. 47. — Прим. отв. ред.

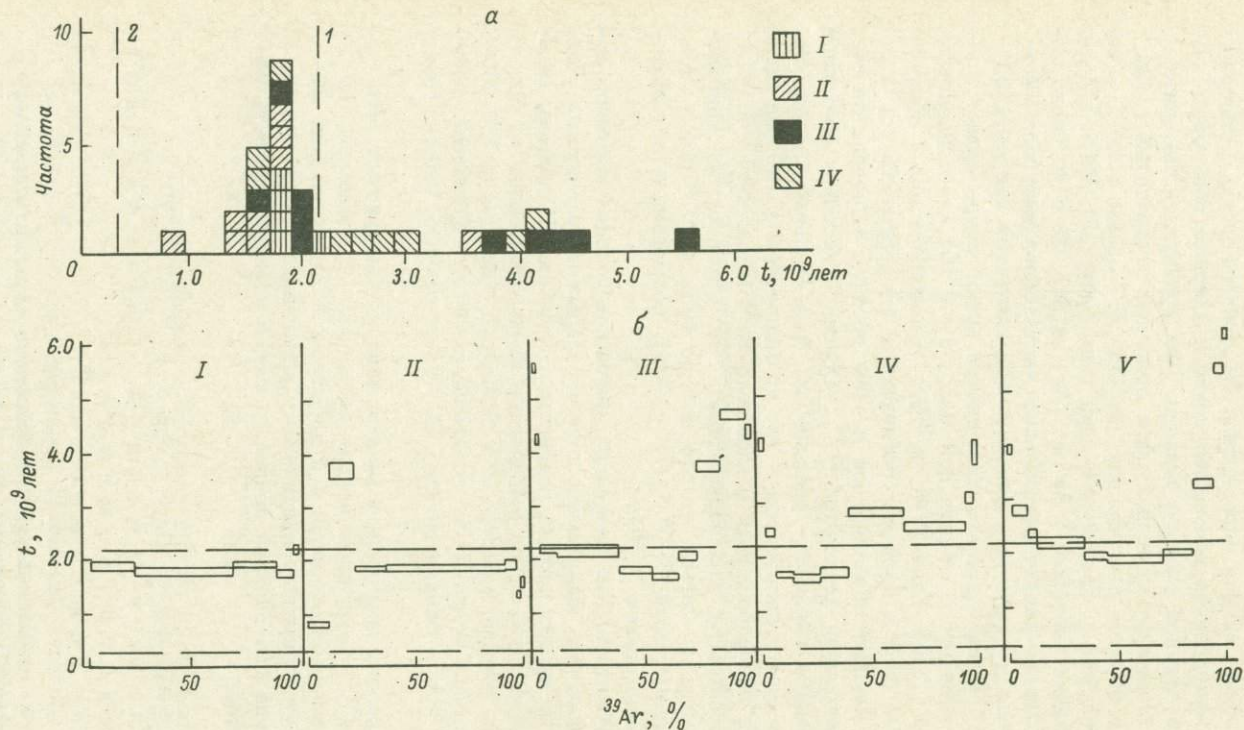


Рис. 41. Результаты датирования минералов $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -методом, по гистограмме возрастных значений для разных температурных фракций (а) и по возрастному спектру (б).

I - биотит; II - хлорит; III - плагиоклаз; IV - эпидот; V - валовая проба. 1 - время кристаллизации; 2 - время наложенного процесса (по изохроне цирконов).

Т а б л и ц а 14

Кажущийся возраст (10^9 лет) для минералов лейкодиабазы ятулийского комплекса

Минерал	По плато или по минимальным значениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ в газовых фракциях при седловидной форме спектра	По корреляции $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
Биотит	1.86 ± 0.07 (4)	1.75 ± 0.05
Плагиоклаз	1.72 ± 0.07 (2)	-
Хлорит	1.85 ± 0.07 (3)	1.82 ± 0.07
Эпидот	1.65 ± 0.07 (3)	-
Валовая проба	1.91 ± 0.07 (3)	-
Среднее	1.77 ± 0.07	-

Примечания. 1. В скобках указано число фракций, использованных для расчета средневзвешенного значения. 2. В среднее значение не включены результаты по валовой пробе.

лет и время метаморфизма 270 ± 75 млн. лет (Кратц и др., 1976). Ниже приводятся результаты определения возраста методом ^{39}Ar по биотиту, плагиоклазу, хлориту, эпидоту и валовой пробе № 76 того же лейкодиабазы (табл. 14).

Попытка датировать минеральные фракции пробы № 76 лейкодиабазы традиционным K-Ar-методом привела к резко дискордантным возрастным значениям, млрд. лет: биотит - 1.82 ± 0.07 ; плагиоклаз - 2.95 ± 0.08 ; хлорит - 2.19 ± 0.07 ; эпидот - 2.45 ± 0.08 ; валовая проба - 2.70 ± 0.07 (по U-Pb-изохроне для цирконов, 2.18 ± 0.06 млрд. лет).

Возрастные значения, рассчитанные по $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ для каждой фракции газа при ступенчатом термическом отжиге тех же проб, оказались также дискордантными, варьирующими от 0.79 до 5.98 млрд. лет. Невозможно выбрать какое-либо из них в качестве истинного.

Однако возрастное значение 1.80 ± 0.15 млрд. лет повторяется особенно часто (рис. 41, а). Вероятно, это время определенного геологического события. Тем не менее представление экспериментальных данных в виде подобной гистограммы хотя и наглядно, но слишком формально. Не виден статистический вес каждого возрастного значения, использованного в гистограмме. И, главное, не ясен физико-химический смысл рассчитанных возрастных значений.

Поэтому рациональнее сопоставлять возрастные спектры, полученные методом $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ (рис. 41, б). Возрастной спектр био-

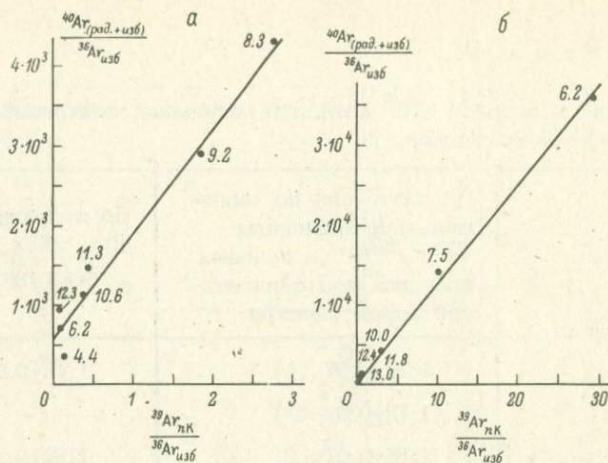


Рис. 42. Изотопные корреляции в хлорите (а) и биотите (б).

Отношение $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{изб}}$: а - 600 ± 100 ; б - 400 ± 1400 ; возраст, млрд. лет: а - 1.82 ± 0.09 ; б - 1.72 ± 0.07 . Цифры у кривых - значения температуры, $^{\circ}\text{C} \cdot 10^2$.

тита представляет собой плато во всем диапазоне выделения ^{39}Ar . Это свойство биотита отмечалось уже ранее (Ашкинадзе и др., 1977б). Оно связано со структурными особенностями этой слюды. Подобный характер имеет и спектр хлорита. Однако в низкотемпературных фракциях содержится Ar с повышенным соотношением $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Возрастные спектры плагиоклаза и эпидота имеют типичный „седловидный“ облик.

Повышенные, лишенные геологического смысла возрастные значения вплоть до 6 млрд. лет зафиксированы для высокотемпературных фракций плагиоклаза, эпидота и валовой пробы. Это прямое доказательство присутствия избыточного аргона в кристаллической структуре исследованных фракций плагиоклаза, эпидота и неидентифицированной минеральной фазы, входящей в состав валовой пробы. По мнению Э.К. Герлинга, избыток ^{40}Ar в минералах вызван либо большой скоростью распада ^{40}K в прошлом, либо генерацией ^{40}Ar в неизвестном ядерном процессе.

Мы объясняем избыток ^{40}Ar в высокотемпературных фракциях изученных минералов захватом газов при минералообразовании. Об этом процессе свидетельствует присутствие в высокотемпературных фракциях изотопа ^{36}Ar . Его количество во много раз превышает бланк установки. Этот изотоп не мог также образоваться в таком количестве (до 10^{-7} см³/г) в ходе облучения в ядерном реакторе. Вместе с ^{36}Ar неизбежно был захвачен также и ^{40}Ar , так как в природных газах эти изотопы присутствуют всегда совместно.

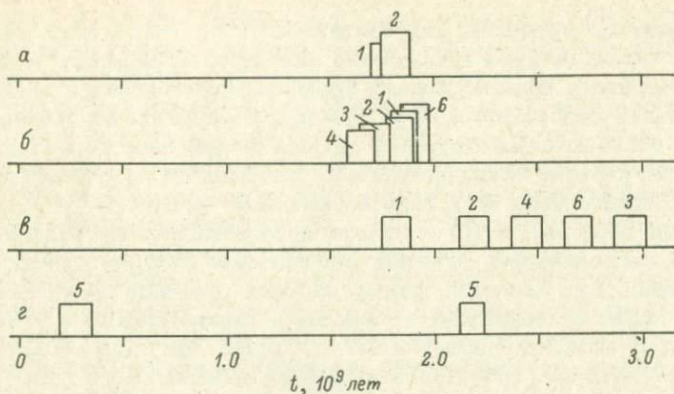


Рис. 43. Сопоставление возрастных значений, полученных по различными методами для ряда минералов.

а, б - соответственно изохронный и спектральный варианты метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$; в - традиционный K-Ar метод; г - Pb-U - метод. 1 - биотит; 2 - хлорит; 3 - плагиоклаз; 4 - эпидот; 5 - циркон; 6 - валовая проба.

Обогащение низкотемпературных фракций изотопом ^{40}Ar также объясняется присутствием в низкоэнергетических дефектах избыточного аргона. В результате кажущийся возраст, рассчитанный по этим фракциям, аномально высок - до 5,6 млрд. лет. Например, в предположении, что в хлорите содержится только современный атмосферный Ar ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$), для фракции 625°C получили возрастное значение $3,68 \pm 0,18$ млрд. лет. Но на рис. 42 соответствующая точка оказывается на прямой линии, отвечающей $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 600$ в захваченном аргоне и возрасту $1,82 \pm 0,09$ млрд. лет. Следовательно, в хлорите присутствует захваченный аргон с первичным отношением изотопов, вдвое превышающим отношение изотопов в современном атмосферном аргоне.

Присутствие избыточного Ar не позволяет определить действительный возраст исследованных минералов. Положение усугубляется еще и тем, что лейкодиабаз, по-видимому, был подвергнут воздействию вторичного геологического процесса $1,80 \pm 0,15$ млрд. лет тому назад.

Действительно, при сопоставлении спектров значений возраста по $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ (см. рис. 41) можно видеть интервал $1,80 \pm 0,15$ млрд. лет, проявленный во всех спектрах. Вряд ли это случайное совпадение. Вероятно, в это время порода была нагрета в течение достаточно длительного времени до температуры, при которой часть радиогенного аргона была утрачена из плагиоклаза и эпидота. Из этих минералов ушел аргон, находившийся в участках структуры, миграция в которых требовала затраты относительно низкой энергии

активации. По существу, радиоактивные K-Ar -часы были запущены здесь заново. Поэтому возрастные значения, отвечающие плато биотита, хлорита и промежуточным фракциям плагиоклаза и эпидота, практически совпадают: 1.80 ± 0.15 млрд. лет. Аргон в участках структуры с более высокой энергией активации был либо вовсе не затронут, либо утрачен лишь частично. В плагиоклазе и эпидоте это не только радиогенный, но и явно избыточный аргон.

Таким образом, K-Ar -системы исследованных минералов запечатлели геологические события, происшедшие 1.80 ± 0.15 млрд. лет тому назад. Как известно, этому времени отвечает проявление селецкой фазы складчатости в Карелии и свекофеннской - в Финно-скандии. В интервале времени 1.7-1.9 млрд. лет было сформировано около половины гранитоидов докембрия Балтийского щита (Лобач-Жученко и др., 1974). По данным Rb-Sr -метода, возраст серицитовых сланцев ятулийской формации 1.70 ± 0.02 млрд. лет (Кратц и др., 1975).

Однако цирконы из этой же пробы № 76 не несут никакой информации о геологических событиях, имевших место 1.80 ± 0.15 млрд. лет тому назад (рис. 43). При этом калийсодержащие минералы в свою очередь не реагировали заметным образом на геологическое событие, происшедшее 270 млн. лет тому назад и зафиксированное по цирконам. Видимо, эти геологические явления были существенно различными по своей природе. Таким образом, в хлорите, плагиоклазе, эпидоте и валовой пробе № 76 лейкодиабазы ятулийского комплекса Центральной Карелии присутствуют избыточные ^{40}Ar и ^{36}Ar . Вследствие этого датировать минералы традиционным K-Ar -методом невозможно.

По возрастным спектрам методом ^{39}Ar выявлен интервал времени 1.80 ± 0.15 млрд. лет, соответствующий геологическому событию, в результате которого часть аргона была утрачена кристаллическими структурами плагиоклаза и эпидота. Биотит и хлорит при этом полностью перекристаллизовались и утратили весь накопленный ранее аргон или же произошло новообразование этих минералов.

Применение метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$
для датирования пород
зеленокаменного комплекса
Центральной Карелии*

Применение метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ к космическим объектам (луна, метеориты) дало очень хорошие результаты. Гораздо сложнее оказалось интерпретировать возрастные спектры для минералов Земли

* По работе: Ашкинадзе Г.Ш., Гороховский Б.М., Шуколоков Ю.А. Применение метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ для датирования пород зеленокаменного пояса Центральной Карелии. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 11, с. 71-78. - Прим. отв. ред.

(Merrihue, Turner, 1966): характер вторичных процессов в земных условиях гораздо сложнее, чем на космических объектах. По существу исследования применимости метода ^{39}Ar к земным породам только начинаются. Они ведутся по двум основным направлениям.

Первое из них - исследования механизмов миграции атомов ^{39}Ar и ^{40}Ar в структуре минералов с привлечением различных лабораторных методов. Изучается перенос Ar в кристаллической структуре при искусственно заданных физико-химических условиях.

Второе направление - исследование спектров $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -возраста в природных объектах, заведомо подвергшихся воздействию вторичных геологических объектов. По второму направлению были проанализированы следующие пробы пород зеленокаменного комплекса Центральной Карелии.

Андезитовые порфиры из бассейна р. Лижмы. Они образуют силлоподобные тела в толще метадиабазов, относимых к бергаульской серии (пробы № 508-1 и 524).

Метаморфизованный габбро-диорит (проба № 125 в) из бассейна р. Лижмы, прорывающий метадиабазы и андезитовые метапорфириты.

Метаморфизованный габбро-диорит (проба № 866) из бассейна р. Семчь. Интрузия прорывает толщу метадиабазов бергаульской серии.

Метадиабаз с подушечными текстурами бергаульской серии (амфиболит, проба № 123г), взят близ устья р. Волома.

В исследованных мономинеральных фракциях было определено содержание не только ^{40}Ar , ^{39}Ar и ^{36}Ar , но также и ^{37}Ar , поскольку количество этого изотопа - мера концентрации Ca в пробе ($^{40}\text{Ca} + n \rightarrow ^{37}\text{Ar} + 4\text{He}$) (Merrihue, Turner, 1966). При вычислении концентрации избыточного ^{36}Ar вносились поправки на фон установки и на генерацию ^{36}Ar в реакции с Ca . Используются константы $\lambda_K = 0.585 \cdot 10^{-10}$ и $\lambda_B = 4.72 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}$. Полученные методом $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ данные позволили выявить ряд особенностей исследованных минералов (рис. 44).

Биотиты имеют спектр в виде плато во всем диапазоне выделения ^{39}Ar . Плато соответствует возрастному значению 1.6-1.7 млрд. лет. Но однозначно утверждать, что это возраст кристаллизации породы, невозможно: ранее было показано, сколь легко кристаллическая структура биотита перестраивается под действием вторичных геологических процессов (Ашкинадзе и др., 1977б, 1977в). Скорее можно интерпретировать 1.6-1.7 млрд. лет как время именно такого воздействия на исследованные биотиты.

Плагиоклазы имеют возрастную спектр типичной „седлообразной“ формы. Высоко- и низкотемпературные фракции дают резко повышенные возрастные значения, нередко лишённые прямого геологического смысла (до 5 млрд. лет). Промежуточные фракции (плоские участки седлообразных кривых с минимальными

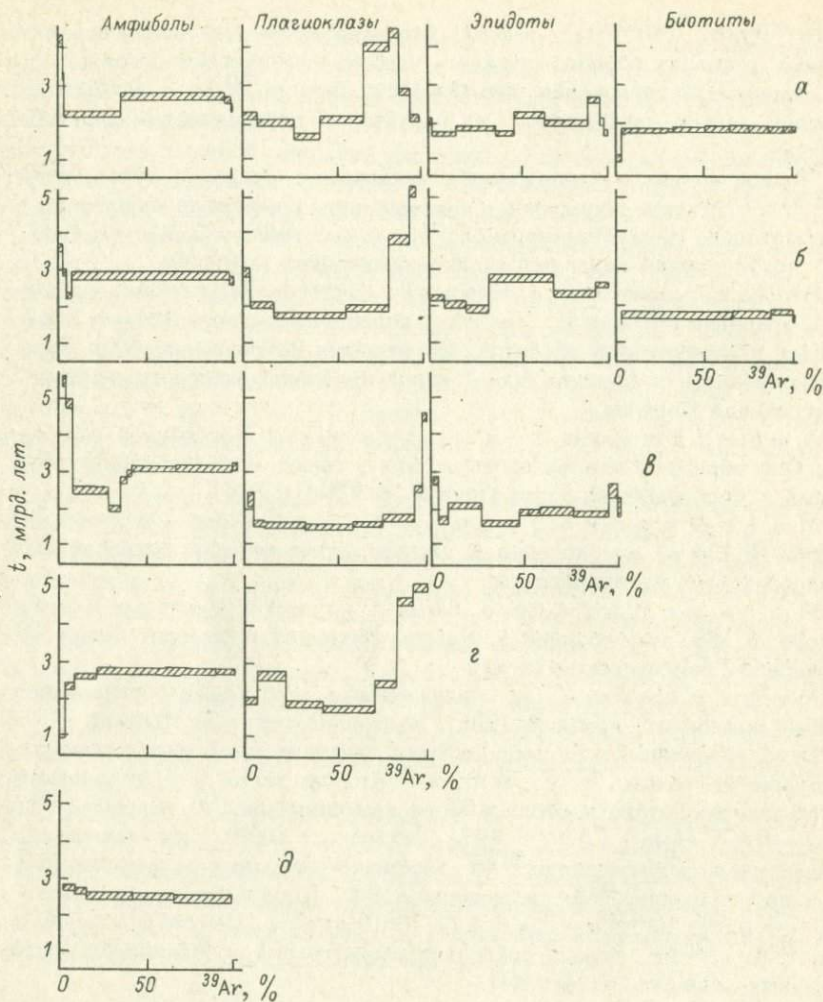


Рис. 44. Возрастные спектры минералов зеленокаменного комплекса.

а - андезит № 524; б - андезит № 508-1; в - габбро-диорит № 125; г - габбро-диорит № 866; д - амфиболит № 123г.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -отношениями) во всех исследованных плагиоклазах соответствуют возрастным значениям в диапазоне 1.5-1.7 млрд. лет.

В высокотемпературных фракциях, безусловно, присутствует избыточный ^{40}Ar , так как иначе невозможно объяснить возрастные значения до 5 млрд. лет, не имеющие геологического смысла. Участки структуры плагиоклазов, содержащие большой избыток ^{40}Ar , обогащены Са относительно К. Это видно из корреляции

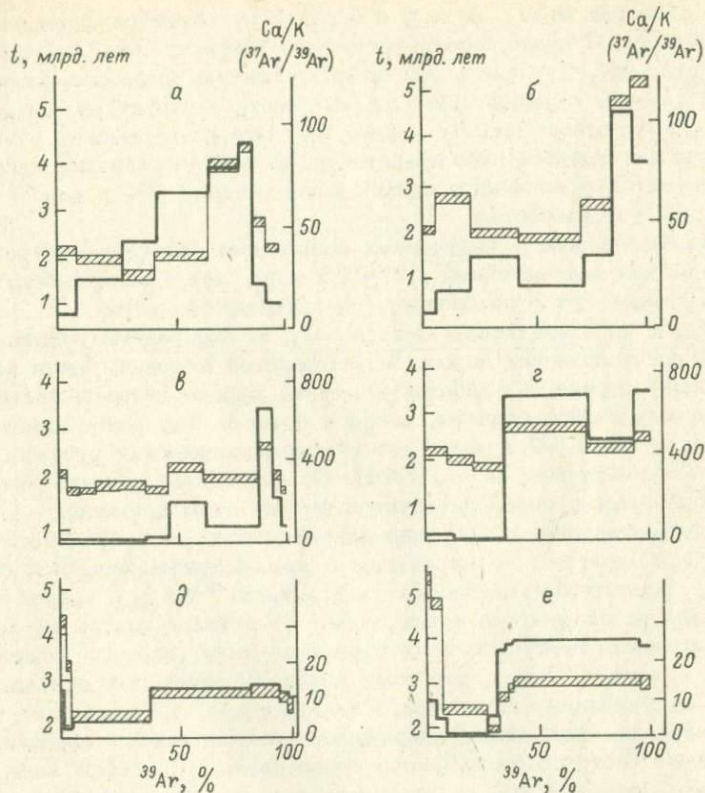


Рис. 45. Сопоставление возрастных спектров (штриховка) и Ca/K -отношений (жирные линии) для ряда минералов.

Плагиоклазы: а - № 524, б - № 866; эпидоты: в - № 524, г - № 508-1; амфиболы: д - № 524, е - № 125в.

(рис. 45) между кажущимся возрастом и отношением изотопов $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, эквивалентным отношению Ca/K (изотоп ^{37}Ar - продукт взаимодействия нейтронов с Ca).

В исследованных эпидотах более или менее выражен максимум после выделения 30-40% ^{39}Ar (см. рис. 44), затем возрастные значения уменьшаются и в последних фракциях снова возрастают. По фракциям, соответствующим минимальным возрастным значениям, определено значение 1.6-1.7 млрд. лет. Наблюдается качественная корреляция между видом возрастных спектров и соответствующих спектров Ca/K -отношений (см. рис. 45): повышенные соотношения $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ отвечают участкам структуры с увеличенным Ca/K -отношением.

В спектрах всех амфиболов имеется широкое (более 60% газа) плато, соответствующее возрасту 2,6–3,0 млрд. лет (см. рис. 44). Ступени в возрастных спектрах амфиболов, как правило, связаны с выделением Ar из участков структуры с пониженным Ca/K – соотношением (см. рис. 45). Это, по-видимому, означает, что каждый амфибол либо представлен двумя генерациями, либо в нем имеются включения с низкой концентрацией Ca и слабой термической устойчивостью.

Таким образом, в полученных возрастных спектрах многократно повторяются два значения: $2,77 \pm 0,09$ млрд. лет – по амфиболу и $1,7 \pm 0,1$ млрд. лет – по биотиту, плагиоклазу, эпидоту.

Первое из этих чисел, по-видимому, можно рассматривать как время кристаллизации пород. В Центральной Карелии, как и на Кольском полуострове, в глыбах фундамента широко развиты плагиомик-роклиновые гнейсо-граниты, возраст которых был ранее надежно определен как 2,6–2,8 млрд. лет (Геохронологические рубежи..., 1972; Лобач-Жученко и др., 1974). По амфиболом процесс образования исследуемых пород датируется именно этим временем.

Систематическое повторение одного и того же возрастного значения 1,7 млрд. лет по минералам с разной кристаллической структурой, различной способностью удерживать $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, разной термической устойчивостью и т.д. может свидетельствовать об одном: радиоактивные K/Ar-часы в их структуре были запущены одновременно именно 1,7 млрд. лет тому назад. Но возраст кристаллизации пород на миллиард лет больше. Следовательно, 1,7 млрд. лет тому назад породы подверглись вторичному геохимическому воздействию. Структура биотитов была начело перестроена. При этом весь накопленный ранее $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ ушел из слюд. В плагиоклазе и эпидоте $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ полностью мигрировал из участков структуры с относительно низкой термической устойчивостью. После прекращения геохимического воздействия ^{40}Ar заново генерировался в этих участках в течение 1,7 млрд. лет.

Аргон, находившийся в более устойчивых участках кристаллической структуры плагиоклаза и эпидота, при геохимическом воздействии был потерян лишь частично или даже был сохранен полностью. Однако в плагиоклазе (отчасти, вероятно, и в эпидоте) дело усложняется присутствием избыточного аргона, выделяющегося при высокой температуре. Это видно из аномально высоких возрастных значений и наличия $^{36}\text{Ar}_{\text{изб}}$ в высокотемпературных фракциях. Количество $^{36}\text{Ar}_{\text{изб}}$ во много раз превышает фон установки. Известными ядерными процессами присутствие $^{36}\text{Ar}_{\text{изб}}$ в изученных пробах объяснить невозможно. Следовательно, он был захвачен наиболее устойчивыми участками структуры минералов при ее формировании. При этом неизбежно был захвачен также и $^{40}\text{Ar}_{\text{изб}}$: в природных газах – свободных или растворенных – оба изотопа всегда присутствуют совместно, хотя и не в постоянном соотношении. Из имеющихся данных не удастся точно рассчитать изотопное соотношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в захваченном аргоне. Можно лишь утверждать, что в

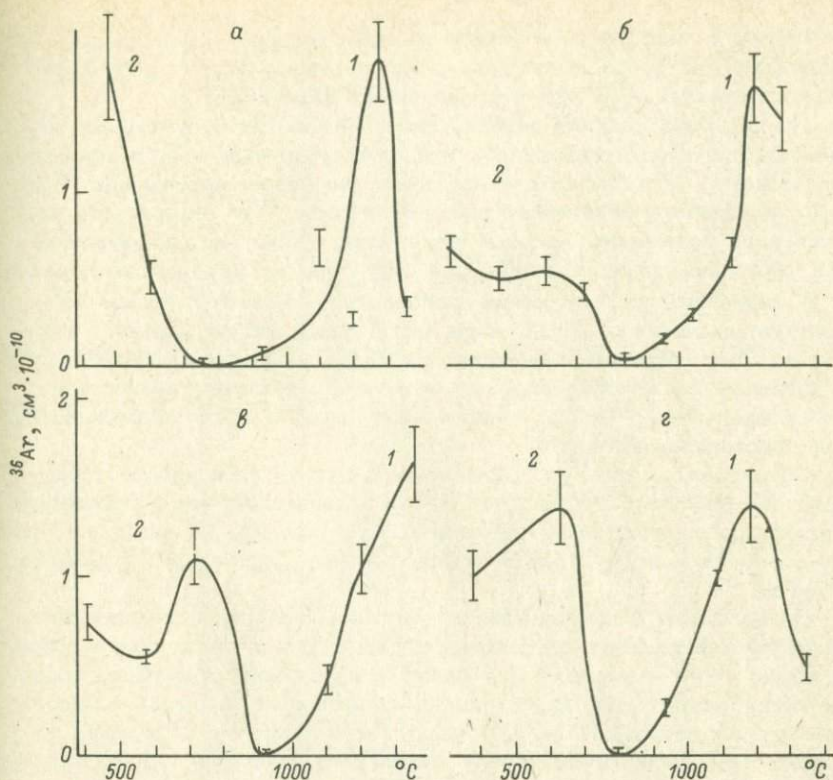


Рис. 46. Две формы нахождения ^{36}Ar в образцах плагиоклаза: захваченный при кристаллизации (1) и при метаморфизме (2).

Номер образца: а - 524; б - 125 в; в - 508-1; г - 866.

некоторых исследованных минералах оно могло быть большим: в плагиоклазе из андезита № 524 - до 17 000, в эпидоте той же породы - до 12 000.

Повышенные возрастные значения в первых, низкотемпературных фракциях газа также вызваны присутствием избыточного аргона. Это либо реликтовый аргон (смесь оставшегося радиогенного и захваченного при кристаллизации аргона), либо аргон, внедрившийся в структуру при метаморфизме.

Первое предположение вряд ли справедливо. Действительно, если участки структуры минерала, из которых ^{40}Ar способен выделяться только при высокой температуре, в ходе геохимического воздействия утратили весь $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, то в участках структуры, из которых ^{40}Ar мигрирует при низкой температуре, тем более не мог сохраниться $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$. Однако изотопы ^{40}Ar и ^{36}Ar там присутствуют. Следо-

вательно, в ходе геохимического воздействия произошел процесс, в результате которого аргон все же оказался в участках структуры, легко отдающих газы при нагревании до 400–500°C.

По-видимому, захват аргона кристаллическими структурами минералов происходил дважды: 1) при кристаллизации и 2) в ходе метаморфизма. Об этом свидетельствуют две формы нахождения ^{36}Ar в исследованных минералах (рис. 46). Часть ^{36}Ar выделяется из минералов только при высокой температуре. Это газ, захваченный при формировании кристаллической структуры 2,7 млрд. лет тому назад.

В промежуточном интервале температур, соответствующем возрастным значениям $1,7 \pm 0,1$ млрд. лет (время метаморфизма), количество ^{36}Ar в газовых фракциях резко уменьшается (рис. 46). Это и понятно: при метаморфизме из участков структуры, полностью утративших весь ^{40}Ar рад, мигрировал также и весь захваченный при кристаллизации аргон.

Остальная часть ^{36}Ar выделяется (рис. 46) при низкой температуре – вероятно, это и есть аргон, захваченный при метаморфизме: на последних стадиях геохимического события 1,7 млрд. лет тому назад на минералы могли воздействовать растворы, содержащие и аргон.

Возвращаясь к полученным возрастным значениям, подчеркнем большую информативность метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ в сравнении с традиционным K-Ar-методом. При попытке датировать изученные породы обычным методом получились бы возрастные значения в широком диапазоне от 1,64 до 3,07 млрд. лет (табл. 15). При этом по одному какому-нибудь минералу могли быть получены сильно варьирующие возрастные значения, например, по плагиоклазу – от 1,86 до 3,02 млрд. лет. Напротив, совпадение возраста по плагиоклазу и амфиболу (в андезите № 524 соответственно $2,73 \pm 0,10$ и $2,60 \pm 0,09$ млрд. лет) было бы соблазнительно интерпретировать как доказательство истинности возраста, найденного по данному плагиоклазу. В действительности же такое совпадение, вызванное компенсацией потери ^{40}Ar рад соответствующим количеством избыточного ^{40}Ar , с л у ч а й н о. Метод $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ вскрывает это, позволяя наблюдать природную миграцию изотопов.

Подводя итоги, отметим следующее.

1. Спектральный вариант метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ перспективен для датирования метаморфизованных пород, позволяя устанавливать как время образования породы, так и время ее метаморфизма, вторичных геохимических воздействий.

2. В плагиоклазе и эпидоте изученных пород присутствуют избыточные ^{36}Ar и ^{40}Ar . Вследствие этого возрастные $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -значения в отдельных температурных фракциях резко завышены. Количество избыточного аргона в исследованных биотитах и амфиболах мало и не сказывается при определении возраста.

3. Количество избыточного и потерянного при метаморфизме аргона часто скоррелировано с K/Ca-отношениями в соответствующих участках кристаллической структуры.

Т а б л и ц а 15

Возрастные значения (в 10^9 лет), полученные для пород зеленокаменного комплекса Центральной Карелии по спектральному варианту метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ (по плато или минимальным значениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ в газовых фракциях при седловидной форме спектров) и традиционным К-Аг-методом (по всему ^{40}Ar рад в минерале)

Номер пробы, название породы	Метод $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$				К-Аг-метод			
	амфибол	эпидот	плагиоклаз	биотит	амфибол	эпидот	плагиоклаз	биотит
125в, габбро- диорит	3.06±0.09	1.60±0.07	1.54±0.06	-	3.07±0.09	1.9±0.07	1.86±0.06	-
866, габбро- диорит	2.73±0.09	-	1.84±0.07	-	2.68±0.09	-	3.02±0.09	-
123, амфиболит	2.56±0.08	-	-	-	2.59±0.08	-	-	-
508-1, андезит	2.82±0.09	1.72±0.08	1.73±0.07	1.85±0.07	2.81±0.09	2.30±0.08	2.46±0.08	1.64±0.07
524, андезит	2.70±0.09	1.74±0.07	1.54±0.06	1.71±0.07	2.60±0.09	1.98±0.07	2.73±0.10	1.70±0.07
Среднее	2.77±0.09	1.69±0.05	1.66±0.12	1.88±0.03	2.75±0.09	?	?	1.67±0.03

4. В исследованных биотитах структура полностью преобразовалась и утратила весь ^{40}Ar рад при метаморфизме; в эпидоте и плагиоклазе отдельные участки структуры также практически нацело освободились при метаморфизме от имевшегося ^{40}Ar рад.

5. Определения возраста традиционным K-Ar-методом по эпидоту и плагиоклазу лишены смысла из-за возможной утраты доли ^{40}Ar рад при метаморфизме и из-за присутствия избыточного ^{40}Ar .

6. По данным спектрального варианта метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, возраст диоритов, андезитов и амфиболита зеленокаменного комплекса Центральной Карелии 2.77 ± 0.09 млрд. лет, 1.67 ± 0.03 млрд. лет тому назад породы были метаморфизованы.

НЕЙТРОННО-ИНДУКЦИОННЫЙ КСЕНОНОВЫЙ МЕТОД ГЕОХРОНОЛОГИИ (МЕТОД $Xe_s - Xe_n$)*

Нейтронно-индукционный ксеноновый метод ядерной геохронологии предложен в СССР. Он представляет интерес прежде всего как средство определения возраста важных радиоактивных минералов, позволяя дублировать уран-свинцовое датирование. Интересны методические особенности этого метода: нет необходимости определения каких-либо концентраций радиоактивного (^{238}U) или радиогенных изотопов (Xe), достаточно провести изотопный анализ ксенона. Для анализа требуется меньше образца, чем для анализа уран-свинцовым методом, определение изотопного состава Xe занимает немного времени.

Кроме того, использование $Xe_s - Xe_n$ - метода позволяет исследовать и термическую историю минералов, утрачивающих часть радиогенного ксенона.

Т е о р и я м е т о д а $Xe_s - Xe_n$

В минерале возраста t содержание ксенона, образовавшегося при спонтанном делении ^{238}U , обозначим Xe_s , а при делении ^{235}U под действием медленных нейтронов в течение времени существования минерала - Xe_n . Минерал облучают в ядерном реакторе инте-

* По материалам работ: Ш у к о л ю к о в Ю.А., А ш к и н а д з е Г.Ш., К о м а р о в А.Н. Нейтронно-индукционный ксеноновый метод определения возраста минералов. - В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л., 1976, с. 28-45; Ш у к о л ю к о в Ю.А., А ш к и н а д з е Г.Ш., К и р с т е н Т., И е с с б е р г е р Э. Новые возможности использования спонтанного деления и геохронологии ($Xe_s - Xe_n$ -метод). В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований, Л., 1977, с. 94-135. - Прим. отв. ред.

Т а б л и ц а 16

Изотопный состав ксенона различного происхождения

Тип деления	Изотопный состав ксенона								
	136	134	132	131	130	129	128	126	124
^{238}U спонт. дел	1.00	0.82	0.58	0.082	-	0.002	-	-	-
$^{235}\text{U} + n$ тепл	1.00	1.245	0.689	0.410	-	0.150	-	-	-
$^{238}\text{U} + n$ быстр	1.00	1.12	0.80	0.54	-	-	-	-	-
Атмосфера	1.00	1.18	3.03	2.39	0.460	2.98	0.221	0.090	0.096

гральным потоком тепловых нейтронов Φ . При делении ^{235}U в ядерном реакторе также образуется Xe, но несколько иного изотопного состава, чем в природе (табл. 16). Обозначим содержание этого компонента ${}^i\text{Xe}_{nr}$. Тогда относительное содержание i -го изотопа в искусственно облученном минерале

$${}^i\text{Xe} = {}^i\text{Xe} + {}^i\text{Xe}_{nr} + {}^i\text{Xe}_n. \quad (27)$$

Учитывая, что

$${}^i\text{Xe}_n = \varphi\text{Xe}_n \left(\frac{{}^i\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n} \right), \quad (28)$$

где φXe_n — концентрация изотопа, образующегося только при естественном нейтронно-индуцированном делении, получаем

$${}^i\text{Xe} - \varphi\text{Xe}_n \left(\frac{{}^i\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n} \right) = {}^i\text{Xe}_{nr} \left(\frac{{}^i\text{Xe}_s}{{}^i\text{Xe}_{nr}} + 1 \right). \quad (29)$$

И далее:

$${}^i\text{Xe} \left(1 - \frac{\varphi\text{Xe}_n}{\text{Xe}_i} \cdot \frac{{}^i\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n} \right) = {}^i\text{Xe}_{nr} \left(\frac{{}^i\text{Xe}_s}{{}^i\text{Xe}_{nr}} + 1 \right). \quad (30)$$

Аналогичным образом выводится формула для j -го изотопа:

$${}^j\text{Xe} \left(1 - \frac{\varphi\text{Xe}_n}{{}^j\text{Xe}} \cdot \frac{{}^j\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n} \right) = {}^j\text{Xe}_{nr} \left(\frac{{}^j\text{Xe}_s}{{}^j\text{Xe}_{nr}} + 1 \right). \quad (31)$$

Учитывая, что ${}^j\text{Xe}_s = i\text{Xe}_s \left(\frac{{}^j\text{Xe}_s}{i\text{Xe}_s} \right)$ и ${}^j\text{Xe}_{nr} = i\text{Xe}_{nr} \left(\frac{{}^j\text{Xe}_{nr}}{i\text{Xe}_{nr}} \right)$, из формул (30) и (31) находим:

$$\frac{{}^i\text{Xe}}{{}^j\text{Xe}} \cdot \frac{1 - \frac{\varphi\text{Xe}_n}{{}^i\text{Xe}} \cdot \frac{{}^i\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n}}{1 - \frac{\varphi\text{Xe}_n}{{}^j\text{Xe}} \cdot \frac{{}^j\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n}} = \frac{{}^i\text{Xe}_{nr}}{{}^j\text{Xe}_{nr}} \cdot \frac{\frac{{}^i\text{Xe}_s}{i\text{Xe}_{nr}} + 1}{\frac{i\text{Xe}_s}{i\text{Xe}_{nr}} \cdot \frac{{}^j\text{Xe}_s}{i\text{Xe}_s} \cdot \frac{{}^i\text{Xe}_{nr}}{{}^j\text{Xe}_{nr}} + 1}. \quad (32)$$

Эта формула позволяет рассчитать соотношение компонентов спонтанного ($i\text{Xe}_s$) и нейтронно индуцированного деления в реакторе ($i\text{Xe}_{nr}$):

$$\frac{i\text{Xe}_s}{i\text{Xe}_{nr}} = \frac{1 - \frac{j\text{Xe}_{nr}}{i\text{Xe}_{nr}} \cdot \frac{i\text{Xe}}{j\text{Xe}} \cdot \frac{1 - \frac{\varphi\text{Xe}_n}{i\text{Xe}} \cdot \frac{i\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n}}{1 - \frac{\varphi\text{Xe}_n}{j\text{Xe}} \cdot \frac{j\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n}}{\frac{j\text{Xe}_s}{i\text{Xe}_s} \cdot \frac{i\text{Xe}}{j\text{Xe}} \cdot \frac{1 - \frac{\varphi\text{Xe}_n}{i\text{Xe}} \cdot \frac{i\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n} - 1}{1 - \frac{\varphi\text{Xe}_n}{j\text{Xe}} \cdot \frac{j\text{Xe}_n}{\varphi\text{Xe}_n}}} \quad (33)$$

В качестве φXe_n необходимо использовать концентрацию ^{129}Xe , содержащегося в минерале. Действительно, при облучении в искусственных условиях в ядерном реакторе не накапливается сколько-нибудь заметного количества ^{129}Xe , так как он "экранирован" долгоживущим изотопом ^{129}J (период полураспада ^{129}J $17 \cdot 10^6$ лет). За время эксперимента ^{129}J не успевает превратиться в ^{129}Xe . Иное дело - в природных условиях: при возрасте минерала более $100 \cdot 10^6$ лет не меньше 95% ^{129}J превращается в ^{129}Xe .

В качестве $i\text{Xe}$ и $j\text{Xe}$ можно применить концентрации любой пары из изотопов ^{136}Xe , ^{134}Xe , ^{132}Xe , ^{131}Xe .

Расчет показал, что погрешность минимальна при $i = 131$ и $j = 136$, или $j = 134$, или $j = 132$.

В некоторых минералах благодаря присутствию больших количеств редкоземельных элементов процесс природного нейтронно индуцированного деления ^{235}U подавлен. Концентрация соответствующих изотопов, включая ^{129}Xe , пренебрежимо мала. Поэтому формулу можно упростить:

$$\frac{i\text{Xe}_s}{i\text{Xe}_{nr}} = \frac{\frac{j\text{Xe}}{i\text{Xe}} - \frac{j\text{Xe}_{nr}}{i\text{Xe}_{nr}}}{\frac{j\text{Xe}_s}{i\text{Xe}_s} - \frac{j\text{Xe}}{i\text{Xe}}} \quad (34)$$

Тогда концентрация i -того изотопа, продукта спонтанного деления ^{238}U ,

$${}^i\text{Xe}_s = {}^{238}\text{U} y_{i\text{Xe}_s} \frac{\lambda_s}{\lambda_\alpha} (e^{\lambda_\alpha t} - 1), \quad (35)$$

концентрация i -того изотопа, продукта нейтронно индуцированного деления ${}^{235}\text{U}$ в ядерном реакторе,

$${}^i\text{Xe}_{nr} = \Phi \sigma_{235} y_{i\text{Xe}_{nr}} {}^{235}\text{U}, \quad (36)$$

где Φ — интегральный поток нейтронов; σ_{235} — поперечное сечение реакции деления ${}^{235}\text{U}$.

Следовательно,

$$\frac{{}^i\text{Xe}_s}{{}^i\text{Xe}_{nr}} = 137.8 \frac{y_{i\text{Xe}_{nr}}}{\Phi y_{i\text{Xe}_{nr}}} \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_\alpha \sigma_{235}} (e^{\lambda_\alpha t} - 1). \quad (37)$$

Таким образом, для вычисления расчетного возраста минерала t необходимо экспериментально определить только поток нейтронов Φ и изотопные отношения $\frac{{}^i\text{Xe}}{{}^j\text{Xe}}$ и $\frac{{}^i\text{Xe}_n}{{}^i\text{Xe}}$ в минерале. Тогда

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left(\frac{{}^i\text{Xe}_s}{{}^i\text{Xe}_{nr}} \cdot \frac{\Phi y_{i\text{Xe}_{nr}} \lambda_\alpha \sigma_{235}}{137.8 y_{i\text{Xe}_s} \lambda_s} + 1 \right). \quad (38)$$

Знать же абсолютные концентрации U и Xe в данном случае не требуется. В этом и состоит основное преимущество предлагаемого метода, так как измерение только двух изотопных отношений может быть выполнено с гораздо большей точностью, чем измерение абсолютного количества Xe и U в минерале.

Определение потока нейтронов Φ может быть сделано любым из известных методов, например с помощью детекторов треков осколков деления (Шуколюков, 1970).

Величину Φ можно вообще не находить, если вместе с исследуемым минералом в ядерном реакторе облучить эталонный образец минерала, для которого заранее каким-либо независимым методом определен возраст t . Тогда

$$\left(\frac{{}^i\text{Xe}_s}{{}^i\text{Xe}_{nr}} \right)_{\text{эт}} = 137.8 \frac{y_{i\text{Xe}_s}}{y_{i\text{Xe}_{nr}}} \frac{\lambda_s}{\lambda_\alpha \sigma_{235}} (e^{\lambda_\alpha t_{\text{эт}}} - 1). \quad (39)$$

Используя формулы (14 и 15), получим

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[1 + (e^{\lambda_\alpha t_{\text{эт}}} - 1) \frac{{}^i\text{Xe}_s}{{}^i\text{Xe}_{nr}} \left(\frac{{}^i\text{Xe}_{nr}}{{}^i\text{Xe}_s} \right)_{\text{эт}} \right]. \quad (40)$$

Из формулы (40) видно, что в расчет не вошли не только абсолютные концентрации U и Xe , но и поток нейтронов Φ . Не используются и ядерные константы $Y_{t_{Xe}}$ и λ_s , известные с недостаточной высокой точностью, а также сечение поглощения нейтронов σ_{235} , величина которого зависит от реального энергетического спектра нейтронов в ядерном реакторе. Для определения возраста, таким образом, необходимо произвести только изотопный анализ ксенона из облученных исследуемого минерала и эталона.

О п р е д е л е н и е в о з р а с т а у р а н и н и т о в

Исследованы четыре образца урановых минералов – два настурана (настуран-1 и настуран-2) из Средней Азии и два акцессорных докембрийских уранинита (уранинит-1 и уранинит-2 из пегматитов Северной Карелии). Предварительно в этих образцах было определено содержание Xe , U , Th , Pb , He (Шуколюков, 1970).

Навески минералов в 100–200 мг упаковывали в алюминиевую фольгу и помещали в кварцевую трубку. Вместе с исследуемыми пробам в кварцевой трубке находились три детектора нейтронного потока. Детекторы представляли собой пластинки синтетической слюды – флогопита с нанесенным на них определенным количеством урана. Раствор с заранее известной концентрацией урана наносили в виде капель (по весу) на слюду и выпаривали. Сверху детектор накрывали другой пластинкой слюды. Запаянную кварцевую трубку помещали в стандартный алюминиевый контейнер, предназначенный для облучения в ядерном реакторе.

Облучение сборки потоком медленных нейтронов производили в охлаждаемом канале ядерного реактора. Спустя месяц после извлечения облученных минералов из ядерного реактора активность каждой из проб не превышала нескольких микрокюри.

Для определения интегрального потока нейтронов детекторы протравливали в 35%-ной HF в течение 2,5 мин и подсчитывали плотность треков индуцированного деления (табл. 17). Фон детектора не превышал 3% от измеряемой плотности треков, эффективность регистрации треков (ϵ) была 94,4%.

Вычисление потока нейтронов проводили по формуле

$$\Phi = \frac{C \cdot 137,8}{A \sigma_{235} \epsilon}, \quad (41)$$

где C – количество треков осколков деления на детекторе; A – число атомов нанесенного урана; σ_{235} – поперечное сечение деления ядер ^{235}U ; $137,8 = 238U / ^{235}U$.

Для выделения и измерения ксенона из облученных минералов была использована методика, изложенная в работе (Шуколюков и др., 1976). Возраст минералов был рассчитан по формуле (38).

Т а б л и ц а 17

Результаты определения нейтронного потока
с помощью детекторов треков осколков деления

Номер детектора	Число сосчитанных треков на детекторе (за вычетом фона)	Количество нанесенного U, 10^{-11} г/Г	Поток нейтронов, 10^{16} нейтр./см ²
17	1915	2.658	0.712
18	2458	2.933	0.828
19	1321	1.512	0.863
		Среднее	0.801±0.0059

Как видно из табл. 18, для двух палеозойских образцов полученные значения возраста согласуются с результатами более ранних определений K-Ar- и изотопным U-Th-Pb-методами (Каталог определений..., 1972). Это указывает на возможность использования подобных минералов для определения возраста предлагаемым методом. Для двух докембрийских уранинитов возраст, вычисленный по отношению Xe_s/X_{nr} , оказался значительно меньше действительного. Часть радиогенного ксенона была потеряна минералами вследствие нахождения атомов ксенона в нарушенной зоне кристаллической структуры (Морозова, Ашкинадзе, 1971).

В уранинитах и настуранах ранее было обнаружено несколько энергетических положений радиогенного Хе (Ашкинадзе, 1970а, б). При нагревании до 400°C в вакууме эти минералы теряют 6-10% Хе. Остающийся Хе находится в структуре минералов в двух энергетических положениях. Максимум выделения Хе из первого положения приходится на 800-900°C, из второго - на 1100-1200°C. Соответствующие значения энергии активации - 30-60 ккал/моль и 40-80 ккал/моль (табл. 19).

Наличие нескольких энергетических положений ксенона в минералах создает возможность датирования минералов, потерявших часть радиогенного ксенона. Минерал в ходе геологической истории утрачивает радиогенный ксенон ($Xe_s + Xe_n$), находившийся в низкоэнергетическом состоянии в кристаллической структуре (предполагается при этом, что миграционные параметры Xe_s и Xe_n одинаковы). Этому низкоэнергетическому состоянию соответствует нарушенная часть кристаллической структуры минерала.

При облучении минерала в ядерном реакторе ксенон Xe_{nr} образуется как в ненарушенной, так и в нарушенной зоне. Если нагреть такой минерал в вакууме, в первых фракциях газа значение $Xe_s/Xe_n + Xe_{nr}$ должно быть ниже, чем в высокотемпературных фракциях. При высокой температуре выделяется Хе из ненарушен-

Т а б л и ц а 18

Возраст минералов, определенный нейтронно-индукционным ксеноновым методом

Образец	$\frac{^{136}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{134}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{132}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{129}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	по изотопным соотношениям				$\text{Xe}_s/\text{Xe}_{nr}$	Возраст, 10^6 лет, по данным	
					$\text{Xe}_s/\text{Xe}_{nr+n}$					Хе метода	К-Аг- и U-Th-Pb-методов
					$\frac{^{136}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{134}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{132}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	среднее			
Настуран-1	3.31	3.53	2.14	0.11	0.524	0.529	0.535	0.529±0.004	0.614±0.005	309±27	200-350*
Настуран-2	2.85	3.33	2.00	0.17	0.343	0.391	0.406	0.380±0.025	0.457±0.029	236±30	200-350*
	3.14	3.29	1.94		0.428	0.365	0.354	0.383±0.031	0.461±0.036		
Уранинит-1	6.47	5.85	3.85	0.02	3.09	3.10	3.02	3.07±0.03	3.07±0.03	1392±120	1950±50
Уранинит-2	4.70	4.53	2.89	0.14	1.38	1.37	1.37	1.37±0.01	1.605±0.02	771±65	1950±50

Примечания. 1. При внесении поправки в $\text{Xe}_s/\text{Xe}_{nr+n}$ для получения $\text{Xe}_s/\text{Xe}_{nr}$ использованы ранее полученные данные о доле Xe_n в ксеноне из соответствующих минералов (Шуколюков, 1970); 2. Погрешность определения возраста включает погрешность определения $\text{Xe}_s/\text{Xe}_{nr}$ и Φ .

* По данным работы Н.И. Полевой и др. (1972).

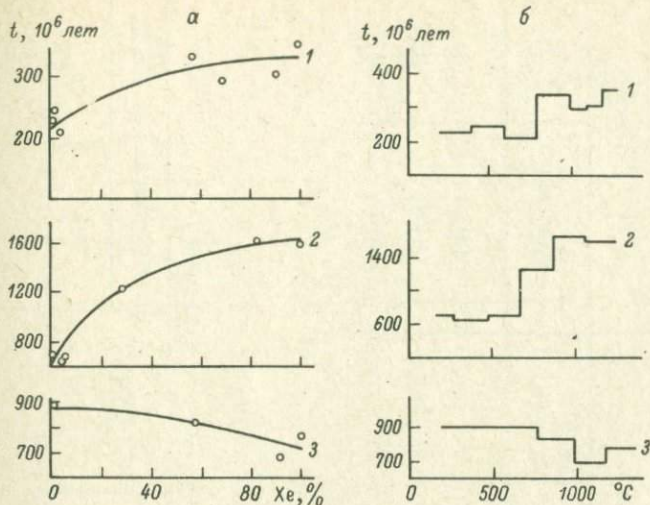


Рис. 47. Зависимость вычисленного возраста ($Xe_s - Xe_n$ -метод) от доли выделившегося Хе (а) и температуры (б).

1 - настуран-1; 2 - уранинит-1; 3 - уранинит-2.

ной части структуры минерала с таким соотношением $Xe_s / Xe_n + Xe_{nr}$, которое отвечает истинному значению спонтанных и индуцированных компонентов. Можно ожидать, что при наличии нескольких высокотемпературных фракций соотношение спонтанного и индуцированного ксенона в них окажется одинаковым. Следовательно, кривая зависимости Xe_s / Xe_{nr} от кумулятивного выхода Хе в высокотемпературной области должна становиться более пологой.

Таким образом, эксперимент должен состоять в ступенчатом изотермическом выделении ксенона из минерала. Для настурана-1 и уранинитов были проведены подобные эксперименты. На каждой температурной ступени в диапазоне от 300 до 1300 $^{\circ}C$ образец выдерживали 60 мин. Выделившийся ксенон очищался от посторонних газов, и анализировался его изотопный состав.

Полученные данные действительно свидетельствуют о разделении ксенона разного генезиса при отжиге двух исследованных минералов (рис. 47). В низкотемпературных фракциях газов, выделяющихся из настурана-1, содержание Хе спонтанного деления меньше, чем в высокотемпературных фракциях (табл. 20, рис. 47).

Соотношение Xe_s и Xe_{nr} увеличивается по мере нагревания образца. Соответственно изменяется и рассчитанный для каждой температурной фракции возраст (рис. 47). Возраст настурана-1 можно принять равным 320 ± 20 млн. лет. Это значение находится в согласии с данными других методов.

Т а б л и ц а 19

Миграционные параметры ксенона в исследованных минералах

Образец	200-400°C		800-900°C		1000°C	
	E , ккал/моль	доля газа, %	E , ккал/моль	доля газа, %	E , ккал/моль	доля газа, %
Настуран-1	12.5 \pm 3.7	7	28 \pm 8	32	43 \pm 13	61
Уранинит-1	14.7 \pm 4.4	6	42 \pm 13	41	66 \pm 20	53
Уранинит-2	13.5 \pm 4.0	8	55 \pm 16	25	75 \pm 22	67

Т а б л и ц а 20

Фракционирование радиогенных компонентов ксенона, при отжиге настурана-1 и уранинита-1

T , °C	$\frac{^{136}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{134}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{132}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\text{Xe}_g/\text{Xe}_{nr}$	Возраст, 10^6 лет	Кумулятивный выход, %	
						Xe_g	Xe_{nr}
Настуран-1							
400	2.63	3.55	2.09	0.46 \pm 0.15	232	0.35	0.45
600	2.88	2.55	2.04	0.485 \pm 0.090	245	1.2	1.6
800	2.88	3.31	1.99	0.399 \pm 0.035	205	3.8	7.2
1000	3.35	3.55	2.21	0.662 \pm 0.030	332	57.0	55.9
1100	3.31	3.51	2.06	0.575 \pm 0.030	289	68.6	68.3
1200	3.35	3.47	2.09	0.588 \pm 0.025	296	90.8	91.6
1300	3.38	3.65	2.18	0.690 \pm 0.031	348	100	100
Уранинит-1							
300	4.67	4.77	2.88	1.47 \pm 0.10	713	0.5	1.0
500	4.38	4.33	3.10	1.33 \pm 0.22	649	3.4	7.7
700	4.70	4.69	3.01	1.44 \pm 0.06	695	5.7	12.6
900	6.25	5.53	3.66	2.68 \pm 0.10	1240	28.7	38.1
1100	6.74	6.18	4.08	3.58 \pm 0.09	1613	81.7	82.6
1300	6.96	6.04	3.94	3.48 \pm 0.19	1570	100	100

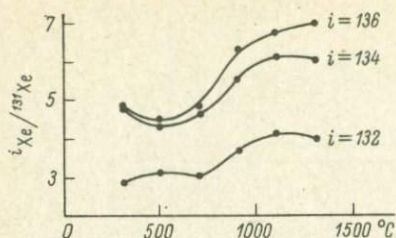


Рис. 48. Фракционирование изотопов Хе при отжиге уранинита-1.

Еще более резко эффект фракционирования компонентов Хе проявлен в образце уранинита-1. Наблюдается значительное изменение величин $^{136}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}$, $^{134}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}$ и $^{132}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}$ при переходе от низкотемпературных к высокотемпературным фракциям (рис. 48). Это означает, что соотношение $\text{Xe}_s/\text{Xe}_{lr}$ и вычисленный возраст для уранинита-1 сильно зависят от температуры выделения Хе: чем выше температура выделения Хе, тем больше возраст.

Однако превращение кривой зависимости возраста от кумулятивного выхода в более пологую все же не приводит к получению действительного возраста уранинита $1950 \cdot 10^6$ лет. Пологий участок кривой соответствует возрасту $1600 \cdot 10^6$ лет.

Обращает на себя внимание разница в поведении Хе при отжиге уранинита-1 и уранинита-2. В отличие от уранинита-1 в уранините-2 не наблюдается подобного закономерного фракционирования радиогенных компонентов (см. рис. 47в, табл. 20). Вычисленные значения возраста даже для высокотемпературных фракций гораздо меньше действительного возраста минерала. По-видимому, решающим фактором оказывается степень нарушенности кристаллической структуры. Образец уранинита-2 более разрушен. Это отражается прежде всего на сохранности радиогенных газов (табл. 21).

Отношение количества ксенона в двух разных энергетических положениях (т.е. в двух разных типах ловушек в кристаллической структуре) в исследованных уранинитах неодинаково. Для уранинита-1 характерно хорошее разделение двух соответствующих пиков на кинетической кривой (рис. 49). При отжиге уранинита-2 пик, отвечающий второму энергетическому положению, выражен гораздо слабее и количество Хе в этом энергетическом положении гораздо меньше, чем в третьем (высокотемпературном) положении, по сравнению с уранинитом-1.

Наконец, большая дискордантность возрастных U-Pb-значений, свидетельствующая о большей нарушенности кристаллической структуры, наблюдается также в уранините-2 (табл. 22). Из этого следует, что минералы с сильно нарушенной кристаллической структурой не могут быть использованы при определении возраста с помощью рассматриваемого метода. Однако данные по ураниниту-1 показывают, что требования к сохранности структуры могут быть не чрезмерно жесткими. Даже при потере 99,9% Хе, 67% Kr,

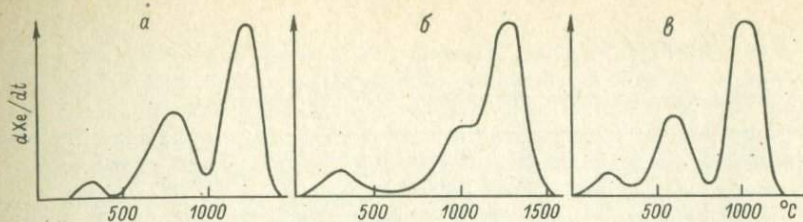


Рис. 49. Кинетика выделения радиогенного Хе из уранинита-1 (а), уранинита-2 (б) и настурана-1 (в).

Т а б л и ц а 20

Фракционирование радиогенных компонентов ксенона при отжиге уранинита-2

Т°, С	$\frac{^{136}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{134}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\frac{^{132}\text{Xe}}{^{131}\text{Xe}}$	$\text{Xe}_s/\text{Xe}_{nr}$	Возраст, 10^6 лет	Кумулятивный выход, %	
						Xe_s	Xe_{nr}
800	4.78	4.92	2.98	1.88 ± 0.16	895	0.8	0.7
1000	4.86	4.66	2.94	1.74 ± 0.04	834	57.4	51.9
1200	4.46	4.35	2.80	1.41 ± 0.02	883	90.9	89.6
1400	4.82	4.46	2.87	1.61 ± 0.08	771	100	100

Т а б л и ц а 21

Сравнение коэффициентов сохранностей С радиогенных газов в исследованных уранинитах

Образец	C_{He}	C_{Kr}	C_{Xe}
Уранинит-1	0.015	0.33	0.70
Уранинит-2	0.0074	0.20	0.39

Т а б л и ц а 22

Определение возраста изотопным U - Pb -методом

Образец	U, %	Pb, %	Изотопный состав свинца				Вычисленный возраст, 10 ⁶ лет			
			²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb	$\frac{Pb_{общ}}{U}$	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$	$\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$	$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$
Уранинит-1	59.0±0.4	18.6±0.3	0.01	100	12.26	1.35	1850	1820	1950	2100
Уранинит-2	84.1±0.5	14.4±0.3	0.01	100	11.34	0.29	1400	1300	1550	1960

30% Хе предлагаемый метод ступенчатого отжига облученного нейтронами образца показал возрастное значение лишь на 18% ниже действительного. Это позволяет надеяться, что использование минералов с менее нарушенной структурой даст удовлетворительные результаты.

Д а т и р о в а н и е $Xe_s - Xe_n$ -методом минералов из группы фосфатов, силикатов и танталониобатов

На первой стадии развития $Xe_s - Xe_n$ -метода целесообразно охватить исследованиями возможно более широкий круг радиоактивных минералов с целью выявления наиболее характерных по сохранности радиогенного ксенона кристаллических структур. Следующим этапом будет углубленное исследование закономерностей миграции ксенона в кристаллических структурах максимально интересных минералов.

фосфаты редкоземельных элементов, содержащие U

У большинства минералов этого класса отсутствуют метамиктные превращения. На кривых дифференциального термического анализа не обнаружено характерных тепловых эффектов. Для извлечения основного количества Хе (75-85%) в лабораторных условиях требуется затратить энергию активации более 120 ккал/моль⁻¹ (Морозова, Ашкинадае, 1971). Соответственно и заметное выделение Хе из подобных минералов наблюдается лишь при высокой температуре искусственного отжига (более 1300°С). В природных геологических условиях такая температура обычно не достигается. Ка-

залось бы, весь радиогенный Хе должен был бы сохраняться в кристаллической структуре минералов — фосфатов. Однако в действительности эти минералы все же утрачивают часть радиогенного Хе. Особенно велики потери Хе в ксенотиме — почти половина Хе утрачена. Вероятно, в природной кристаллической структуре минералов существуют дефекты („стоки“), по которым могут мигрировать атомы Хе даже при относительно низкой температуре.

Трудно пока сказать, что представляют собой в монаците и ксенотиме „стоки“, дефекты структуры, содержащие атомы Хе. Возможно, это первичные треки осколков деления. На механизм образования первичных треков нет единой точки зрения. Одни исследователи представляют трек в виде зоны с нарушенными связями между ионами кристаллической решетки, другие — в виде расплавленного канала в структуре минерала. Так или иначе, при каждом акте деления U затронутыми оказываются не менее 10^4 – 10^5 атомов кристаллической структуры (Шуколюков, 1970). Именно в таких участках структуры первоначально находятся образовавшиеся атомы Хе_g. Однако этим дело, по-видимому, не ограничивается. Некоторая (небольшая) часть атомов Хе_g мигрирует в другие дефекты кристаллической структуры или даже покидает минерал.

Характерная особенность монацита (и, вероятно, ксенотима) — очень малая энергия активации залечивания (отжига) треков: 6–16 ккал/моль⁻¹ (Шуколюков, 1970). Установлено, что в двух исследованных монацитах за $300 \cdot 10^6$ лет было залечено 90% от общего числа образованных треков.

Таким образом, хотя в природных условиях атомы Хе_g имеют возможность мигрировать из минералов-фосфатов, эта возможность ограничена из-за малой энергии активации отжига дефектов-треков. При искусственном отжиге минералов-фосфатов „стоки“, дефекты быстро залечиваются еще до того, как атомы Хе успевают из них мигрировать. Это и находит свое выражение в большой энергии активации и высокой температуре, требуемых для выделения Хе_g и Хе_n в лабораторных условиях.

Природные потери Хе_g дают о себе знать при определении спектров возрастов Хе_g-Хе_n-методом. В относительно низкотемпературных фракциях значения кажущегося возраста в общем ниже, чем в высокотемпературных (рис. 50, а-в): газ выделяется из таких дефектов структуры, откуда часть Хе_g уже мигрировала в течение геологической истории. Соответственно недостает некоторого количества Хе_g, и поэтому кажущийся возраст ниже. *

Высокотемпературные фракции всех исследованных минералов-фосфатов показали значение возраста в согласии с результатами

* Пока непонятен физический смысл небольшого минимума в низкотемпературной части спектра возрастов. Однако наличие его во всех трех спектрах вряд ли случайно.

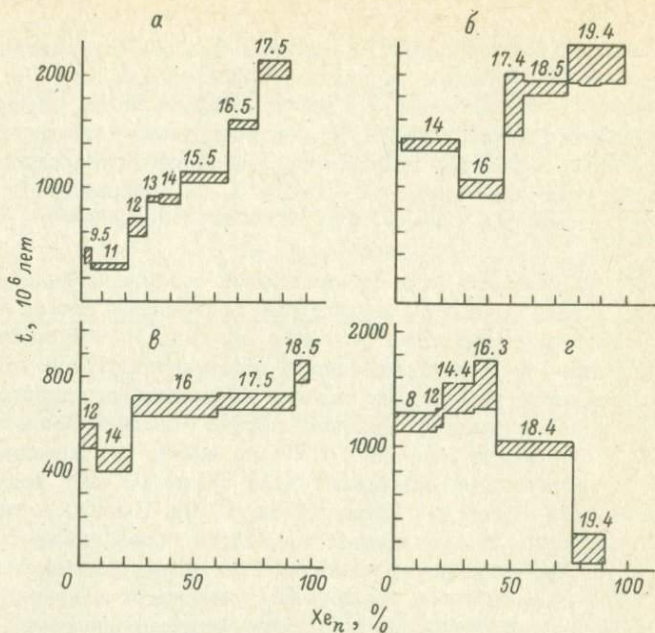


Рис. 50. Спектры кажущихся возрастов минералов-фосфатов по данным Xe_s - Xe_n -метода.

а - ксенотим, Сев. Карелия; б - монацит, Украина; в - монацит, Сибирь; г - бритолит, Кольский п-ов. Числа у ступеней - температура в $^{\circ}C \cdot 10^2$.

традиционных методов ядерной геохронологии - Pb - U и K - Ar (рис. 50, а-в). Таким образом, минералы-фосфаты редких земель, содержащие уран, могут успешно применяться для определения возраста Xe_s - Xe_n -методом.

По-видимому, анион фосфорной кислоты особо благоприятен для формирования кристаллических структур, устойчивых относительно метамиктизации, радиационных и физических повреждений. Замена в минерале даже части ионов PO_4^{3-} на ионы SiO_4^{4-} резко скажется на кинетике миграции радиогенного Xe . Типичный пример подобного минерала - бритолит $(Na, Ce, Ca)_5[F(SiO_4, PO_4)_3]$. Для бритолита в отличие от монацита и ксенотима обнаружен небольшой экзотермический пик на кривой дифференциального термического анализа. Этот эффект указывает на перестройку кристаллической структуры при 720 и 760 $^{\circ}C$ (Морозова, Ашкинадзе, 1971) - на метамиктное превращение бритолита в природных условиях и восстановление кристаллической структуры в ходе отжига.

По-видимому, частичная метамиктизация бритолита привела к

своеобразной инверсии спектра кажущихся возрастов (рис. 50, г). В диапазоне 800–1630°C кажущийся возраст увеличивается от $1250 \cdot 10^6$ до $1590 \cdot 10^6$ лет, достигнув – в пределах погрешности измерений – истинного значения. Однако при более высокой температуре из бритолита выделяется Хе с таким соотношением Xe_s и Xe_n , которое отвечает возрасту $1000 \cdot 10^6$ и даже $200 \cdot 10^6$ (!) лет. В качестве рабочей гипотезы можно принять следующее представление о кинетике выделения Хе из бритолита.

В ходе геологической истории в бритолите возникли дефекты структуры двух основных типов. Часть атомов Хе все время оставалась в дефектах I рода, представляющих собой первичные треки осколков деления. Другая часть атомов Хе мигрировала в дефекты, возникшие при метамиктизации структуры. Из этих дефектов II рода значительная доля Xe_s мигрировала во внешнюю среду. В результате возраст, вычисленный по общему содержанию Xe_s в бритолите, в 1,5 раза меньше действительного возраста.

При облучении в реакторе некоторая доля атомов Xe_n также оказывается в дефектах, ранее возникших в процессе метамиктизации. В ходе отжига из таких дефектов освобождаются атомы Xe_n и Xe_s , но преимущественно Xe_n , так как в течение геологической истории Xe_s был в значительной мере уже утрачен. Кажущиеся возрасты в этом температурном диапазоне ниже действительного возраста минерала. По достижении температуры 720–740°C в структуре происходит скачкообразное „взрывное“ превращение. Метамиктичная разупорядоченность полностью исчезает. Структура целиком восстанавливает свои исходные параметры. Атомы Хе, находившиеся в дефектах II рода (дефектах, связанных с метамиктностью), оказываются прочно „замурованными“ в структуре, даже прочнее, чем атомы Хе, находившиеся в неметамиктизированных участках – в первичных треках осколков деления (дефектах I рода).

По мере дальнейшего повышения температуры из бритолита выделяется Хе со все более высоким отношением Xe_s/Xe_n . При $\sim 1600^\circ\text{C}$ получается возрастное значение, отвечающее действительному возрасту минерала: выделяются атомы Xe_s и Xe_n , находившиеся в участках структуры, сохранившихся с момента образования минерала.

И лишь при 1800–2000°C из бритолита освобождаются атомы Хе, располагавшиеся ранее в дефектах метамиктизации (II рода) и прочно „замурованные“ в структуре при ее релаксации (720–740°C). Естественно, что этот Хе обеднен спонтанным компонентом и обогащен Xe_n , т.е. кажущийся возраст этих фракций низок (см. рис. 50, г).

Силикаты, содержащие U

Из двух проанализированных урансодержащих силикатов (рис. 51) в цирконе наблюдалась такая же кинетика выделения Хе, как и в бритолите. Во фракции газа, выделенной при 1700°C, соотношение

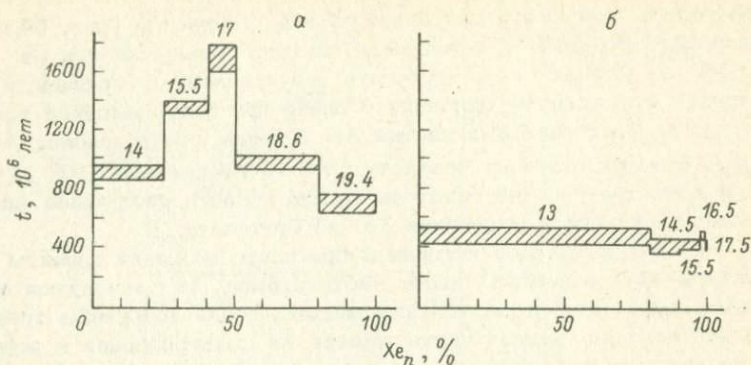


Рис. 51. Спектры кажущихся возрастов циркона (а) и цирколита (б) по данным $Xe_s - Xe_n$ -метода.

Числа у ступеней - температура в $^{\circ}C \cdot 10^2$

спонтанного и индуцированного компонентов Хе отвечает действительному возрасту минерала. В высокотемпературных фракциях кажущиеся значения возраста в 2-2,5 раза меньше действительного. Вероятно, и здесь происходит залечивание дефектов II рода, содержащих Хе, в ходе эксперимента. При самых высоких температурах этот Хе освобождается из структуры.

К сожалению, в цирколите не удалось наблюдать тонкой структуры спектров кажущихся возрастов. Вопреки ожиданию, 80% Хе оказалось в одной фракции газов ($1300^{\circ}C$). Возможно, удалось бы получить максимум, аналогичный тому, что наблюдается для циркона, если бы было выделено несколько низкотемпературных фракций. Можно ожидать, что максимум в цирколите отвечает более низкой температуре, чем в цирконе, из-за большей радиационной нарушенности первого: содержание U в цирколите в 30 раз больше, чем в цирконе.

По-видимому, циркон, так же как и минералы-фосфаты, можно считать перспективным минералом для определений возраста $Xe_s - Xe_n$ -методом.

Сложные окислы ниобия, тантала и титана, содержащие U

Характерная особенность этих минералов - метамиктность. По кривым дифференциального термического отжига при $700-800^{\circ}C$ наблюдаются четко выраженные экзотермические эффекты в области пе-

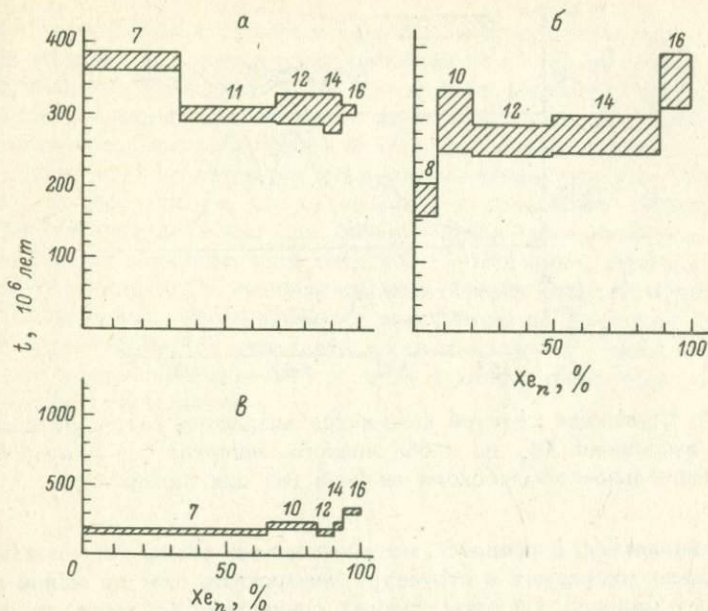


Рис. 52. Спектры кажущихся возрастов самарскита (а), фергюсонита (б) и эвксенита (в) по данным $Xe_s - Xe_n$ -метода.

Числа у ступеней - температура в $^{\circ}C \cdot 10^2$.

рехода метамиктной структуры в кристаллическую (Морозова, Ашкинадзе, 1971).

Другая особенность минералов этого класса - сравнительно хорошая сохранность радиогенных газов He, Kr и Xe. Это позволило даже использовать некоторые из подобных минералов (самарскит, хлопинит, эшинит) для определения возраста He-U-методом (Герлинг, 1939), а также Xe-U-методом (Шуколюков, 1970).

Для двух минералов - самарскита и фергюсонита - в спектре кажущихся возрастов получено плато, отвечающее их действительному возрасту (рис. 52, а, б). Характерная особенность спектра обоих минералов - наличие низкотемпературного максимума кажущихся возрастов, выделяющийся из минералов при низких температурах, обогащен спонтанным компонентом Xe_s .

Сравнение спектра кажущихся возрастов с кривой кинетики выделения Xe_s из необлученного образца самарскита и с кривой его дифференциального термического анализа (рис. 53) позволяет объяснить причину возникновения низкотемпературного максимума,

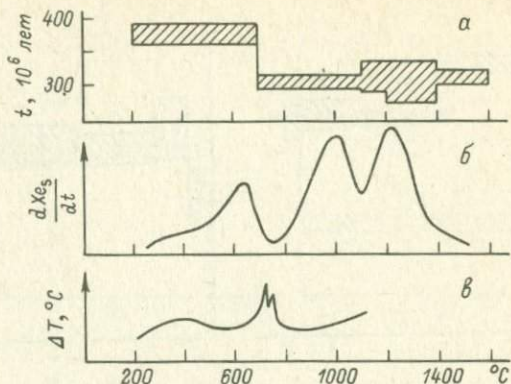


Рис. 53. Сравнение спектра кажущихся возрастов (а), кинетической кривой выделения Xe_s из необлученного минерала (б) и кривой дифференциально-термического анализа (в) для самарскита.

По-видимому, в процессе метамиктизации атомы Xe_s хотя и интенсивно мигрируют в структуре самарскита, тем не менее не покидают минерал. Об этом говорит совпадение возраста, вычисленного по общему содержанию Xe_s , с действительным возрастом. Атомы Xe_s , мигрируя, задерживаются, скапливаются в дефектах структуры, образовавшихся в ходе метамиктизации, но остаются в минерале. В этом отличие самарскита от ранее рассмотренного метамиктного минерала бритолита. Пока трудно еще сказать, что вызывает подобное различие. Возможно, решающую роль играют кристаллохимические свойства минералов. Нельзя также исключить и влияние возраста: чем длительнее геологическая история минерала, тем больше вероятность потерь Xe . Так или иначе, в дефектах II рода концентрируется 25–30% накопленного в минерале Xe_s .

При облучении в реакторе атомы Xe_n оказываются в дефектах как I, так и II рода. Однако в последних возникает относительный избыток Xe_s . При отжиге в диапазоне 200–700°C из самарскита выделяется преимущественно Xe_s , находившийся в дефектах II рода (дефектах метамиктизации).

Энергия активации выделения Xe из этих дефектов сравнительно мала – 30 ккал/моль (Морозова, Ашкинадзе, 1971). Кажущееся значение возраста, рассчитанное по Xe_s/Xe_n , выше действительного возраста (рис. 53, а).

При 720–740°C происходит скачкообразное восстановление метамиктной структуры до кристаллической (рис. 53, а). Выделение Xe из минерала прекращается. Только при дальнейшем повышении температуры, при 830–850°C, снова начинается выделение Xe_s и Xe_n . Хотя и наблюдаются два максимума интенсивности газовой выделению, атомы Xe_s и Xe_n мигрируют с одинаковой скоростью. Во всем температурном диапазоне вплоть до 1600°C соотношение Xe_s/Xe_n

остается постоянным и отвечает кажущимся возрастным значениям, близким истинному. Качественно подобная картина наблюдается и для фергюсонита (см. рис. 52, б), с той лишь разницей, что для него зафиксирован еще и небольшой высокотемпературный максимум.

По-видимому, минералы этого класса, подобно минералам-фосфатам, также перспективны для определения возраста $Xe_g - Xe_n$ методом, но при условии, что их возраст не превышает 300-400 млн. лет. Датирование этим методом более древних минералов-окислов тантала, ниобия и титана, содержащих U, невозможно. Видимо, в них с течением времени процесс метамиктизации структуры заходит слишком далеко. Эксперимент с эвксенитом из Ареидаля, Норвегия (возраст 850-1150 млн. лет), указывает на это (рис. 52, в): кажущиеся возрастные значения во всех температурных фракциях далеки от действительных.

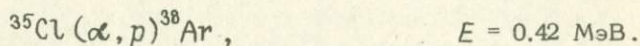
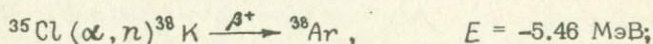
МИГРАЦИЯ ИЗОТОПОВ И ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРИРОДЕ *

Исследование миграции изотопов — одно из средств для познания ядерных причин вариаций изотопного состава элементов: скорость миграции изотопов одного и того же элемента зависит от энергетического состояния его атомов в кристаллической структуре. Это состояние в свою очередь определяется химическими свойствами ядер-мишеней или радиоактивных ядер и энергетикой ядерных реакций.

И з у ч е н и е к и н е т и к и в ы д е л е н и я
и з о т о п а ^{38}Ar и з у р а н и н и т о в

Для объяснения вариаций относительной распространенности ^{38}Ar в урансодержащих минералах предложены три гипотезы.

1. Под действием α -излучения урана, тория и продуктов их распада в минералах возможны ядерные превращения (Fleming, Thode, 1953; Wetherill, 1954):



2. Изотоп ^{38}Ar может образоваться благодаря поглощению нейтронов, возникающих в основном за счет α, n -реакций:

* По материалам работ: Шуклюков Ю.А., Толстихин И.Н., Ашкинадзе Г.Ш. Изучение кинетики выделения изотопов аргона из уранинитов в связи с происхождением ^{38}Ar . — Геохимия, 1966, № 8, с. 923-935; Герлинг Э.К., Шуклюков Ю.А., Толстихин И.Н., Ашкинадзе Г.Ш. О природе изотопа ^{40}Ar в урансодержащих минералах. — Геохимия, 1966, № 12, с. 1413-1420. — Прим. отв. ред.

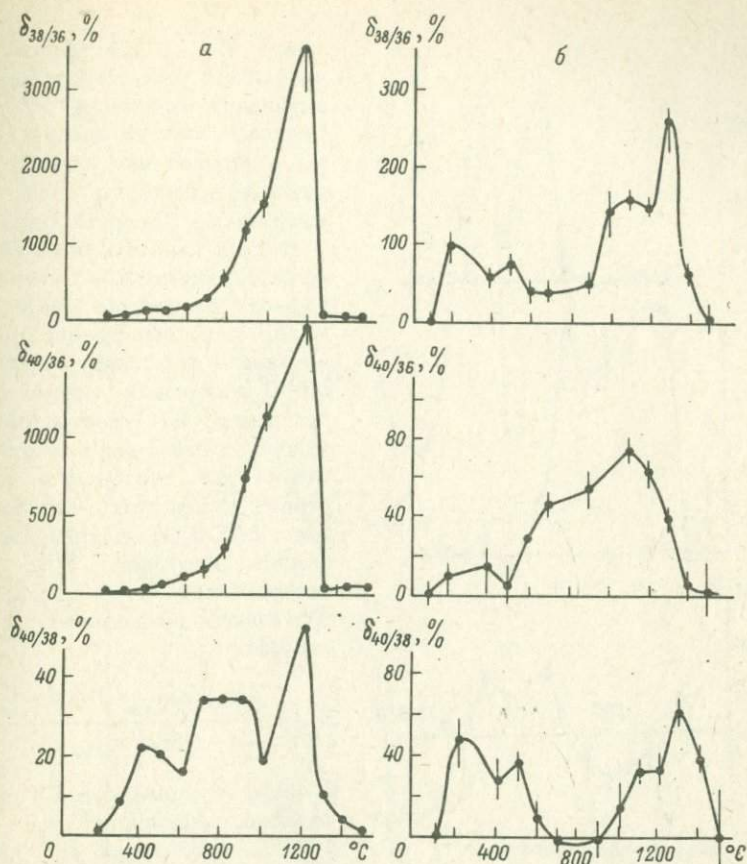
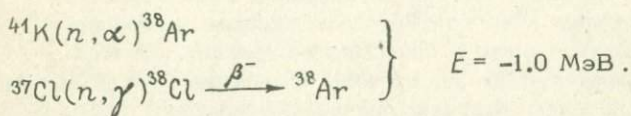


Рис. 54. Изменение изотопного состава аргона в зависимости от температуры.

а - уранинит БЛ; б - уранинит МФ.



3. Возможно, существует неизвестный еще тип спонтанного деления тяжелых ядер на осколки соизмеримой массы, одним из которых является ${}^{38}\text{Ar}$ (Герлинг, Шуколюков, 1959).

Для решения вопроса об источнике происхождения ${}^{38}\text{Ar}$ необходимо проведение исследований в двух направлениях: поиск корреляций между ${}^{38}\text{Ar}$ и ураном, хлором, торием, калием и выяснение положения атомов ${}^{38}\text{Ar}$ в кристаллической решетке. Важным физико-химическим параметром, позволяющим судить о положении ато-

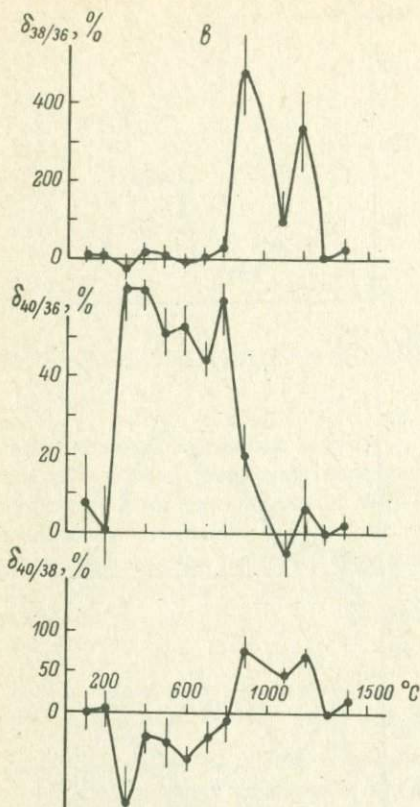


Рис. 54 (продолжение).
в — уранинит Ч-1.

в одном природном объекте: 3570%.

Обнаружено также значительное обогащение ^{40}Ar относительно ^{38}Ar , что свидетельствует о присутствии в уранините, наряду с ^{38}Ar , изотопа аргона с массой 40 ядерного происхождения.

Между изотопами ^{40}Ar и ^{38}Ar соотношение в ряде фракций выше, чем в воздухе, однако в большинстве фракций избыток ^{38}Ar превосходит избыток ^{40}Ar и поэтому отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ здесь меньше. В нескольких фракциях аргона соотношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ оказалось меньше воздушного значения 296. Но отклонение во всех случаях было в пределах экспериментальной ошибки, а на основании этих данных еще невозможно с достоверностью судить о возможности накопления значительных количеств ^{36}Ar в уранинитах.

На кривых зависимости от температуры коэффициентов обогащения $\delta_{38/36}$ имеется несколько максимумов (рис. 54). В каждом образце эти максимумы соответствуют разным температурам. Однако общий характер кривых во всех трех образцах довольно сходен: низкотемпературный максимум при 200–500°, далее максимум при 900–1100° и, наконец, экстремальная точка при 1200–1300°. Ко-

мов ^{38}Ar в кристаллах уранинита, является энергия активации выделения ^{38}Ar . Поэтому одна из задач работы — определение энергии активации выделения ^{38}Ar в уранинитах из Северной Карелии.

В трех аксессуарных уранинитах из пегматитов Северной Карелии возрастом 1.95 ± 0.10 млрд. лет обнаружено, что начиная с температур 100–200°C изотопный состав выделенного из уранинитов аргона существенно отличается от изотопного состава воздушного аргона (рис. 54). Все фракции обогащены изотопом ^{38}Ar относительно ^{36}Ar . Степень обогащения вычислялась по формуле

$$\delta_{i/j} = \frac{(i\text{Ar}/j\text{Ar})_{\text{мин}} - (i\text{Ar}/j\text{Ar})_{\text{АТМ}}}{(i\text{Ar}/j\text{Ar})_{\text{АТМ}}}$$

В образце уранинита БЛ во фракции, выделенной при 1200°C, обогащение изотопом ^{38}Ar достигает величины, не наблюдавшейся ранее ни

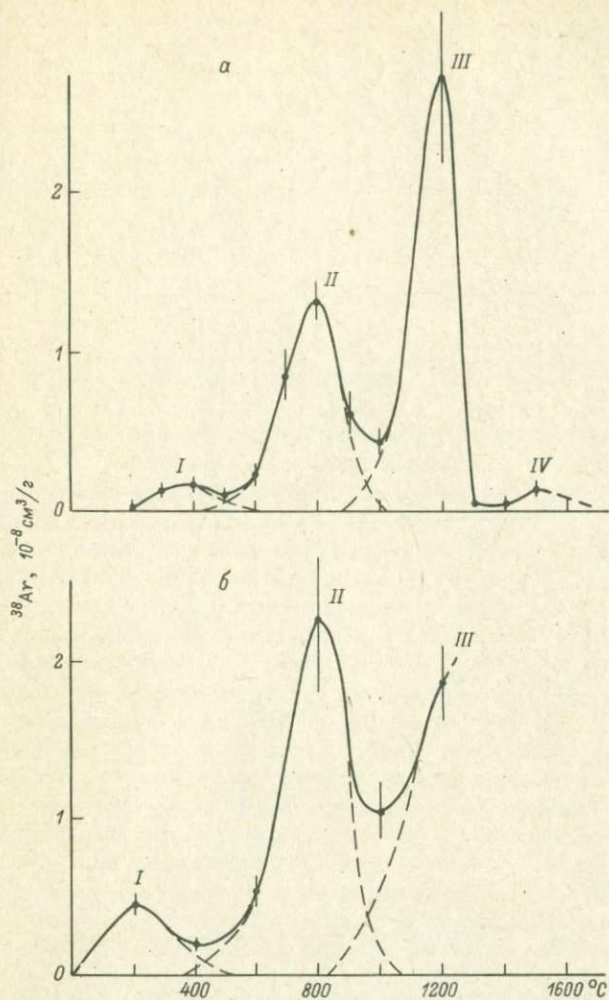


Рис. 55. Кинетика выделения избыточного ^{38}Ar из уранинита БЛ.

а - температурные ступени по 100°C : $E_I = 22 \pm 5$ (5%), $E_{II} = 57 \pm 10$ (46%), $E_{III} = 76 \pm 10$ (47%), $E_{IV} = 172 \pm 30$ (2%) ккал/моль;
 б - температурные ступени по 200°C : $E_I = 18 \pm 5$ (10%), $E_{II} = 34 \pm 4$ (52%), $E_{III} = 72 \pm 10$ (38%) ккал/моль. В скобках - доля от общего количества аргона.

эффиценты обогащения ^{40}Ar относительно ^{36}Ar ($\delta_{40/36}$) меняются с температурой более монотонно. Но различие между этими коэффициентами у трех исследованных образцов значительно. Еще более существенная разница в величинах $\delta_{40/38}$.

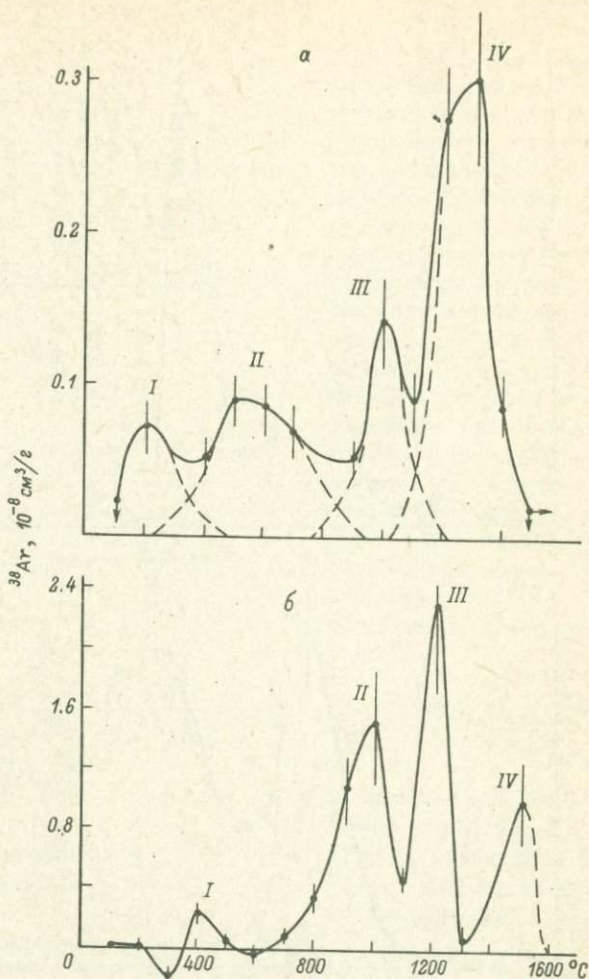


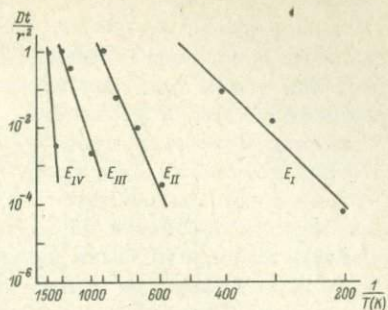
Рис. 56. Кинетика выделения избыточного ^{38}Ar из уранинитов.

Температурные ступени по 100°C : а - МФ, $E_{\text{I}} = 7 \pm 2$ (9%), $E_{\text{II}} = 35 \pm 4$ (18%), $E_{\text{III}} = 77 \pm 10$ (21%), $E_{\text{IV}} = 130 \pm 25$ (52%); б - Ч-1, $E_{\text{I}} = 27 \pm 8$ (5%), $E_{\text{II}} = 120 \pm 30$ (45%), $E_{\text{III}} = 180 \pm 40$ (31%), $E_{\text{IV}} = 320 \pm 80$ (19%) ккал/моль. В скобках - доля от общего количества аргона.

Таким образом, очевидно, что в исследованных минералах значительна доля изотопов ^{38}Ar и ^{40}Ar ядерного происхождения. Однако из анализа только изотопного состава зафиксировать достоверную связь между избытком ^{40}Ar и ^{38}Ar не удастся - не-

Рис. 57. Определение энергии активации выделения избыточного ^{38}Ar в уранините БЛ.

По оси абсцисс отложены величины $1/T$, но нанесены соответствующие численные значения T . $E_I - E_{IV}$ - по рис. 55.



обходимо учесть также и абсолютное содержание изотопа ^{38}Ar .

Кривые выделения ^{38}Ar имеют четыре температурные максимума (рис. 55). Наибольшая скорость выделения ^{38}Ar во всех образцах отвечает температуре 1200°C . Положение других максимумов варьирует.

Как уже сказано, для объяснения избытка ^{38}Ar привлекались ядерные реакции на хлоре (Fleming, Thode, 1953; Wetherill, 1954). Хлор в уранините может находиться либо в адсорбированном состоянии, либо в газообразных включениях, либо замещать гидроксильную группу OH^{-1} в структуре. В любом случае выделение основной части ^{38}Ar должно было бы происходить при температуре ниже 1000°C . Но почти половину ^{38}Ar удается извлечь из минерала только при более высокой температуре, даже несмотря на значительную нарушенность кристаллической решетки α -излучением. Это является косвенным указанием на то, что положительная корреляция между ^{38}Ar и хлором вряд ли существует (Герлинг, Шуколюков, 1959).

Более строгим критерием прочности удержания ^{38}Ar кристаллической решеткой является энергия активации выделения аргона. При расчетах было использовано обычное решение дифференциального уравнения Фика для диффузии из шара радиуса r и предполагалось, что ^{38}Ar находится в кристаллической структуре уранинита в четырех различных положениях. На графиках (рис. 55-56) выделялись соответствующие максимумы. Для каждого положения в отдельности по экспериментальным данным были рассчитаны значения параметра Dt/r^2 . При этом ограничивались таким числом слагаемых непрерывного ряда, которое соответствовало экспериментальной точности измерения ^{38}Ar . Зависимость между Dt/r^2 и $1/T$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой и дает величину энергии активации E (см. например, рис. 57).

В исследованных образцах 80-90% ^{38}Ar связано с энергией активации 35-170 ккал/моль. Энергия активации может принимать такие большие значения лишь тогда, когда атомы диффундируют сквозь кристаллическую решетку. Например, энергия активации диффузии ксенона и криптона, образующихся при нейтронно

индуцированном делении ^{235}U в порошке UO_2 , варьирует от 24 до 128 ккал/моль (Lindner, Matzke, 1959).

Сопоставление наших данных с этими результатами свидетельствует еще раз о том, что атомы ^{38}Ar образовались внутри кристаллической решетки уранинита.

Энергию активации около $7+2$ ккал/моль можно объяснить тем, что очень незначительная часть ^{38}Ar образуется по реакции $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)$ из хлора, находящегося в газообразных включениях или в адсорбированном состоянии на внутренних поверхностях кристаллов. Возможно также, что такие низкие значения энергии активации связаны с диффузией по сильно нарушенным участкам кристаллической решетки. Сопоставление концентраций ^{38}Ar и K показывает, что связи между этими элементами в уранинитах не наблюдаются.

Таким образом, гипотеза о роли ядер атомов хлора и калия в накоплении ^{38}Ar урановыми минералами не находит прямого экспериментального подтверждения.

Альтернативной гипотезой о происхождении ряда стабильных изотопов в урановых минералах могло бы явиться предположение о возможности сильно асимметричного деления тяжелых ядер. Наряду с двумя известными конкурирующими процессами распада тяжелых ядер — α -распадом и спонтанным делением на два тяжелых осколка — можно предположить существование и такого типа радиоактивности, когда ядра испускают частицы, промежуточные по массе между α -частицей и тяжелым осколком: ^{21}Ne , ^{22}Ne , ^{38}Ar , ^{40}Ar и др. Скорость такого процесса определяется проницаемостью потенциального барьера распадающегося ядра, и по величине она должна быть меньше скорости α -распада и больше скорости спонтанного деления.

Известно, что с увеличением асимметрии уменьшается как полная энергия деления, так и суммарная кинетическая энергия осколков. Возможно, в случае сильно асимметричного деления кинетическая энергия осколков столь мала, что на фоне большого числа α -частиц такие низкоэнергетические осколки не могут быть зарегистрированы при помощи обычных ионизационных методов. При этом осколки должны обладать большой энергией возбуждения, достаточной для мгновенного перехода их в β -стабильное состояние путем испарения нескольких нейтронов. Последнее обстоятельство могло бы сделать затруднительной идентификацию осколков радиохимическими методами.

З а к о н о м е р н о с т и м и г р а ц и и
и п р и р о д а и з о т о п а ^{40}Ar
в у р а н с о д е р ж а щ и х м и н е р а л а х

Во всех исследованных урановых минералах отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, так же как и $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, отличается от аналогичных отношений в воздушном аргоне. Но поскольку хорошо известно, что при распаде

Т а б л и ц а 23

Определение возраста урановых минералов

Образец	K, %	^{40}Ar 10^{-6} рад, $\text{см}^3/\text{г}$	Возраст (млрд. лет) по методу		
			K-Ar	Pb-U	Xe-Kr-U
Ураниниты:					
БЛ	0.22	68±15	3.18	} 1.95	1.91
Ч-1	0.16	64±13	3.57		
МФ	0.09	7.4±1.4	1.32		
Слюды из тех же пегматитов					
	-	-	1.95		
Настураны:					
Г-1	0.023	3.7±0.7	2.24	} 0.23	-
Г-4	0.065	3.8±0.7	1.14		
НТ	0.58	5.8±1.0	0.25		

^{40}K образуется ^{40}Ar , до сих пор предполагалось, что и в урановых минералах наличие ^{40}Ar связано с этим радиоактивным процессом, поскольку здесь всегда в небольших количествах присутствует калий.

Однако более детальное рассмотрение уже опубликованных данных (Герлинг и др., 1966), а также новые экспериментальные результаты, представленные ниже, заставляют пересмотреть прежнюю точку зрения на происхождение ^{40}Ar в урановых минералах.

Были исследованы три акцессорных уранинита из пегматитов Северной Карелии (табл. 23). Возраст слюд из этих пегматитов по K-Ar-методу составляет ~ 1.8-2.0 млрд. лет. Возраст уранинитов, по данным уран-свинцового уран-криптон-ксенонового методов, 1.9-2.0 млрд. лет. Можно было ожидать, что определение возраста уранинитов K-Ar-методом даст величину также около 2 млрд. лет или менее вследствие потерь аргона из нарушенных участков структуры. Но в двух случаях из трех вычисленное значение возраста на 50% превышает действительный абсолютный возраст уранинитов. Большой избыток ^{40}Ar зафиксирован также и в настуранах палеозойского возраста (табл. 23).

Фактически вычисленные значения возраста еще выше, если учесть, что часть аргона утрачена минералами вследствие радиационного нарушения кристаллической решетки. Можно оценить и учесть потери аргона, зная коэффициенты потерь гелия, криптона и ксенона (Шуколюков, Толстихин, 1966). Значения возраста, исправленные на потери аргона, достигают 5-7 млрд. лет (табл. 24). Избыточное количество ^{40}Ar , следовательно, в несколько раз превышает теоретически ожидаемое количество для экспериментально найденных возрастов и содержания калия.

Т а б л и ц а 24

Вычисление возраста урановых минералов K-Ar-методом после внесения поправки на потерю газа с учетом коэффициента сохранности C

Образец уранинита	He, см ³ /г	C_{He}	Kr_s , 10 ⁻⁸ см ³ /г	C_{Kr}	Xe_s , 10 ⁻⁸ см ³ /г	C_{Xe}	C_{Ar} (интерполированный)	^{40}Ar рад, 10 ⁻⁸ см ³ /г	^{40}Ar рад, испр, 10 ⁻⁸ см ³ /г	t испр, млрд. лет
БЛ	4.43	0,074	5.9	0,29	76	0,32	0,20	67.6	338	5.93
Ч-1	1.88	0,031	4.1	0,20	83	0,35	0,12	63.7	530	7.35
МФ	2.14	0,036	3.5	0,16	42	0,20	0,10	7.4	74	4.73

Т а б л и ц а 25

Энергия активации E (ккал/моль) выделения радиогенного ^{40}Ar из уранинитов и доля выделившегося ^{40}Ar x для четырех положений ^{40}Ar в кристаллической структуре

Образец	E_I	x_I	E_{II}	x_{II}	E_{III}	x_{III}	E_{IV}	x_{IV}
Уранинит БЛ:								
5.39 г	19±3	5±2	55±10	47±10	99±15	44±8	108±30	3±1
5.18 г	5±3	14±5	24±6	13±5	102±15	73±15	-	-
Уранинит МФ	8.5±3	9±3	31±6	18±5	53±10	21±5	86±15	52±10
Уранинит Ч-1	25±6	34±7	39±7	35±7	192±40	28±5	340±100	3±1

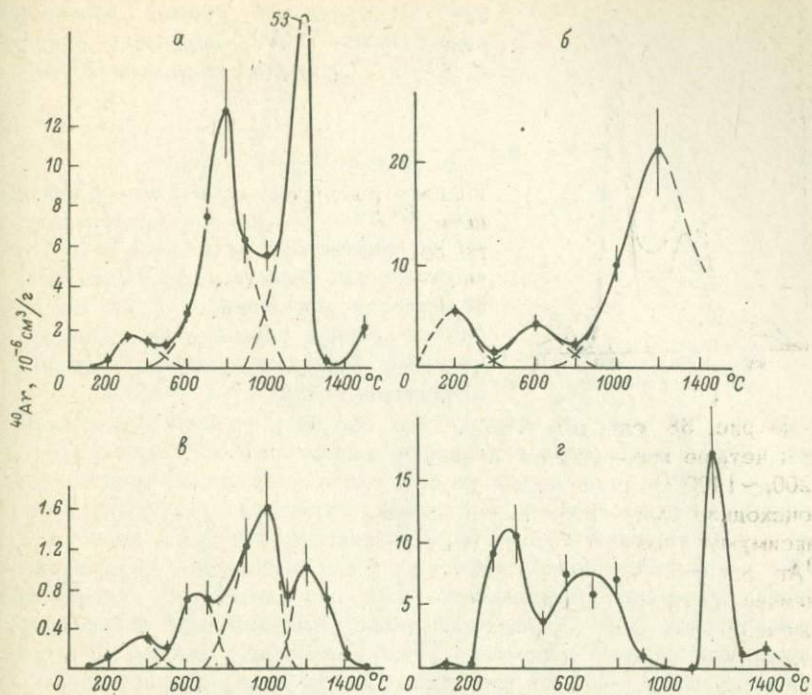


Рис. 58. Выделение радиогенного ^{40}Ar из уранинитов БЛ (а, б), МФ (в) и Ч-1 (г) при различных температурах.

Навеска уранинита БЛ: а - 5,39 г, б - 3,18 г.

Объяснить избыток ^{40}Ar повышенной распространенностью ^{40}K невозможно, так как в уранините БЛ измеренный изотопный состав калия в пределах вариаций, вызванный изотопным фракционированием в аппаратуре, почти не отличается от стандартного:

^{39}K	93.8±0.1
^{41}K	6.3±0.1
^{40}K	0.010±0.001

Поскольку в минералах найден ^{38}Ar бесспорно ядерного происхождения, было интересным сравнить поведение ^{40}Ar и ^{38}Ar при нагревании минералов. Различие в кинетике выделения этих изотопов свидетельствовало бы о разном их происхождении и различном положении в кристаллической решетке. Наоборот, сходство закономерностей говорило бы в пользу предположения об едином источнике происхождения двух указанных изотопов аргона.

Для вычисления содержания радиогенного ^{40}Ar весь присутствовавший в пробах газа ^{36}Ar принимался за воздушный. Поэтому

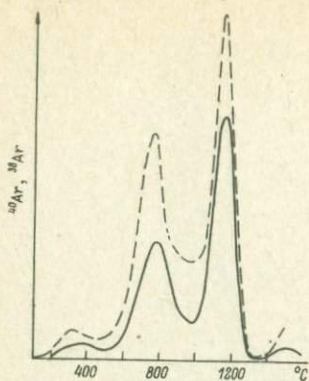


Рис. 59. Сравнение кривых выделения радиогенных ^{40}Ar (сплошная кривая) и ^{38}Ar (пунктир) из уранинита БЛ.

наличие небольших количеств радиогенного ^{36}Ar (например, образованного при нейтронной активации ^{35}Cl) могло только понизить вычисляемое содержание радиогенного ^{40}Ar . Но в случае древних образцов этот фактор не имеет большого значения (Герлинг, Шуколюков, 1959).

Из рис. 58 следует, что во всех образцах уранинитов наблюдаются четыре максимума в скорости выделения ^{40}Ar : при ~ 300 , ~ 700 , ~ 1200 , $\sim 1400^\circ\text{C}$. Если предполагать, что в ходе эксперимента не происходило существенной перестройки структуры уранинитов, эти максимумы указывают на четыре различных положения изотопа ^{40}Ar в кристаллической структуре. Были вычислены энергии активации выделения радиогенного ^{40}Ar для каждого из четырех положений (табл. 25). Сравнительно небольшие значения энергии активации для первого положения (5–25 ккал/моль) связаны с выделением аргона (5–30% от его общего количества) из нарушенных участков кристаллической структуры. Основная же часть радиогенного аргона (70–95%) удерживается в решетке весьма прочно, о чем свидетельствуют большие значения энергии активации, достигающие 200–300 ккал/моль.

Сравнение кривых выделения ^{40}Ar и ^{38}Ar показывает практически полную их идентичность. Одинаковое положение пиков кривых выделения (рис. 59), а также близкие значения энергии активации выделения обоих изотопов (ср. табл. 25 и 26) заставляют заключить, что ^{40}Ar находится в том же энергетическом положении в кристаллической решетке уранинитов, что и радиогенный ^{38}Ar . Отношение радиогенных ^{40}Ar и ^{38}Ar в образце БЛ во всех фракциях одинаково и близко к отношению суммарного количества радиогенного ^{40}Ar к суммарному количеству избыточного радиогенного ^{38}Ar (рис. 60): $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}} / ^{38}\text{Ar}_{\text{рад}} = 860 \pm 150$. В двух других образцах отношение суммарных количеств радиогенных ^{40}Ar и ^{38}Ar примерно такое же: 740 ± 150 и 860 ± 170 . Поэтому отклонения величины $^{40}\text{Ar} / ^{38}\text{Ar}$ в отдельных фракциях (рис. 60) могут рассматриваться как эффекты второго порядка.

Приведенные данные делают весьма вероятным предположение об образовании обоих изотопов аргона в одном и том же ядерном процессе. Вследствие этого важно установить, является ли отношение $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}} / ^{38}\text{Ar}_{\text{рад}} \approx 800$ характерным только для трех исследованных уранинитов, или такая связь существует в любом урансодержащем минерале.

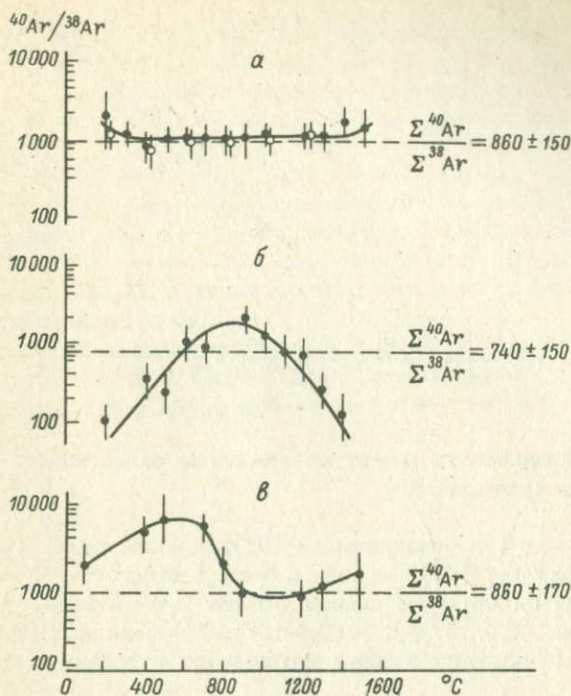


Рис. 60. Отношение радиогенных ^{40}Ar и ^{39}Ar в различных фракциях уранинитов БЛ (а), МФ (б) и Ч-1 (в).

Т а б л и ц а 26

Сопоставление энергии активации E (ккал/моль) выделения радиогенного ^{38}Ar из четырех положений ^{39}Ar в кристаллической структуре уранинитов

Образец	E_I	E_{II}	E_{III}	E_{IV}
Уранинит БЛ	22 \pm 5	57 \pm 10	76 \pm 10	172 \pm 20
Уранинит МФ	7 \pm 2	35 \pm 4	77 \pm 10	129 \pm 15
Уранинит Ч-1	27 \pm 6	120 \pm 30	177 \pm 40	318 \pm 80

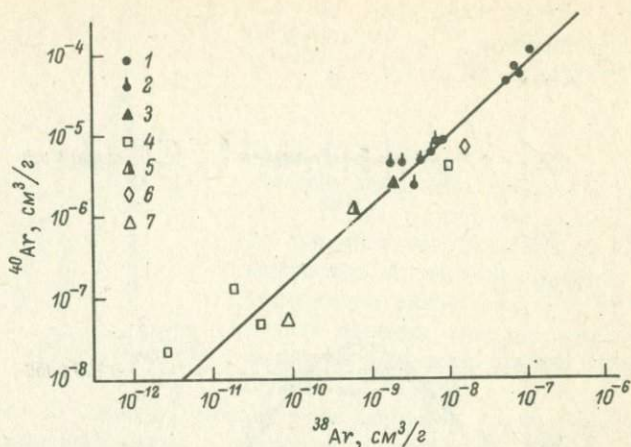


Рис. 61. Зависимость между содержанием радиогенных ^{40}Ar и ^{38}Ar в различных минералах.

Наши данные: 1 - ураниниты ($2 \cdot 10^9$); 2 - настуран ($0.2 \cdot 10^9$); 3 - менделеевит ($0.4 \cdot 10^9$); данные работы (Bogard et al., 1965): 4 - тухолиты ($0.6 \cdot 10^9$); данные работы (Wetherill, 1954): 5 - монацит ($0.5 \cdot 10^9$); 6 - ($0.6 \cdot 10^9$); 7 - эвксенит ($0.6 \cdot 10^9$). Около названия минерала указан его возраст в годах.

Т а б л и ц а 27

Сопоставление концентраций избыточных ^{38}Ar и ^{40}Ar в урановых минералах

Образец	Возраст, млрд.лет	U, %	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, $10^{-6}\text{см}^3/\text{г}$	$^{38}\text{Ar}_{\text{рад}}$, $10^{-8}\text{см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/^{38}\text{Ar}_{\text{рад}}$
Настураны:					
НТ	0.23	61.8	5.8	0.62	940 ± 300
Г-1	0.23	38.7	3.7	0.24	1540 ± 500
Г-3	0.23	69.0	3.3	0.39	850 ± 200
Менделеевит (Байкал)	0.40	15.3	2.3	0.21	820 ± 300
Ураниниты:					
МФ	1.95	64.5	49	8.0	610 ± 200
БЛ	1.95	59.0	98	10.3	950 ± 100
Ч-1	1.95	63.7	3.7	7.4	860 ± 100
				Среднее	1100 ± 350

Из данных табл. 27 следует, что в минералах самого разнообразного состава с возрастом от 0,2 до 2 млрд. лет отношение радиогенных ^{40}Ar и ^{38}Ar меняется сравнительно мало, колеблясь около среднего значения ≈ 1000 . На рис. 61 приведены как наши данные, так и результаты других авторов. Несмотря на вариации концентраций урана, ^{40}Ar рад и ^{38}Ar рад на 3-4 порядка, отношение ^{40}Ar рад / ^{38}Ar рад остается без существенных изменений. Например, в таких минералах, как настуран и монацит, содержание урана 0,6 и 0,002 г/г соответственно. Тем не менее точка, соответствующая монациту, укладывается в ту же прямую, которая характерна для богатых ураном минералов.

Таким образом, экспериментальные данные приводят к выводу о том, что в природе источником ^{40}Ar , по-видимому, может быть не только распад калия, но и еще какое-то неизвестное ядерное превращение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Законченной теории миграции изотопов благородных газов в структурах природных кристаллов еще нет. Однако получено множество экспериментальных фактов, позволяющих описать основные закономерности миграции. Эти закономерности можно использовать при решении многих вопросов ядерной геохронологии, геохимии изотопов, при исследовании ядерно-физических проблем.

Удалось выявить и те решающие направления исследований, которые позволят в конечном итоге создать всеобъемлющую физическую теорию переноса атомов благородных газов в структурах минералов. Прежде всего это сравнительное изучение миграции природных и искусственно индуцированных изотопов в одних и тех кристаллических структурах при заданных физико-химических условиях. Особенно перспективно сочетание таких исследований с уже разработанными методами отжига (темперинг) и физико-химические исследования (рентгеноструктурный, микрозондовый анализ, электронная и ИК-спектроскопия, ДТА и др.).

ЛИТЕРАТУРА

- Амбарцумян Ц.Л., Басанова Г.И., Георгиевская С.А., Назаренко Н.Г., Хоржаева Р.П. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. М., 1961. 147 с.
- Афанасьев Г.Д., Кожина Т.К., Старик И.Е. Определение абсолютного возраста дочетвертичных геологических формаций. - МГК, XXI сессия. М., 1960, с. 254.
- Ашкинадзе Г.Ш. Исследования газообразных продуктов спонтанного деления в минералах. Автореф. канд. дис. Л., 1970а.
- Ашкинадзе Г.Ш. Изучение кинетики выделения радиогенных газов при термическом отжиге урансодержащих минералов. - Геохимия, 1970б, № 1, с. 104-111.
- Ашкинадзе Г.Ш., Гороховский Б.М., Шуколюков Ю.А. Новые возможности использования щелочных полевых шпатов при К-Аг -датировании (метод $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$). - В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., 1977а, с. 50-50.
- Ашкинадзе Г.М., Морозова И.М., Гороховский Б.М. Исследование возможности датирования биотитов по отношению $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ при потере или избытке ^{40}Ar . - В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л., 1977б, с. 77-94.
- Ашкинадзе Г.Ш., Шариф-Заде В.Б., Шуколюков Ю.А. Миграция стабильных изотопов неона в минералах. - Геохимия, 1973, № 11, с. 1704-1710.
- Ашкинадзе Г.Ш., Шуколюков Ю.А., Гороховский Б.М. К-Аг -датирование по отношению $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (обзор). - В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л., 1977в, с. 50-76.
- Виноградов В.И., Смелов С.Б., Лицарев М. А. Древний К-Аг -возраст пород желтулинской серии Алданского щита. - ДАН СССР, 1976, т. 230, № 1, с. 164-167.
- Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, 193 с. Авт.: С.Б. Лобач-Жученко, К.О. Кратц, Э.К. Герлинг, И.М. Горохов, Т.В. Кольцова, И.М. Морозова, И.Н. Крылов, В.П. Чекулаев, Ю.Д. Пушкарев, В.Д. Спрингсон, А.А. Алферовский.
- Герлинг Э.К. Формы нахождения гелия в минералах и миграция гелия в них. Автореф. докт. дис. Л., 1939.
- Герлинг Э.К. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. М.-Л., 1961. 130 с.
- Герлинг Э.К., Лобач-Жученко С.Б., Горохов И.М., Кольцова Т.В. Возраст пород кольской серии. - В кн.: Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, с. 76-96.

Герлинг Э.Е., Шуколоюков Ю.А. Изотоп ^{38}Ar в урановых минералах. - Геохимия, 1959, № 7, с. 608-618.

Герлинг Э.Е., Шуколоюков Ю.А., Толстихин И.Н., Ашкинадзе Г.Ш. О природе изотопа ^{40}Ar в урансодержащих минералах. - Геохимия, 1966, № 12, с. 1413-1420.

Динс Дж., Винйард Дж. Радиационные дефекты в твердых телах. М., 1960. 275 с.

Жиров К.К., Кравченко М.П., Кравченко Э.В., Платоненкова А.Г., Волкова Л.А. Избыточный аргон в биотите. - Геохимия, 1968, № 7, с. 866-868.

Зейц Ф. Современная теория твердого тела. М.-Л., 1949. 237 с.

Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., 1965. 549 с. Авт.: А.А. Кухаренко, М.П. Орлова, А.Г. Булах, О.М. Римская-Корсакова, Е.М. Нефедов, Г.А. Ильинский, А.С. Сергеев, Н.Б. Абакумова.

Каталог определений возраста горных пород СССР радиологическими методами, Средняя Азия. Л., 1972. 419 с.

Келли В. Радиационное повреждение твердых тел. М., 1970. 236 с.

Кинчин Г.Н., Пиз Р.С. Смещение атомов в твердых телах под действием облучения. - УФН, 1956, т. 60, № 3, с. 623-634.

Кратц К.О., Горохов И.М., Кутявин Э.П., Варшавская Э.С., Крылов И.Н., Лобач-Жученко С.Б., Мельников Н.Н. Возрастные границы ятулийской формации. - В кн.: Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленения Кавказско-Карпатской системы. Тез. докл. XIX сесс. Комисс. по определ. абсолютн. возраста геол. формаций. М., 1975, с. 22-23.

Кратц К.О., Левченков О.А., Овчинникова Г.В., Яковлева С.З. Шулешко И.К., Макеев А.Ф., Комаров А.Н. Возрастные границы ятулийского комплекса Центральной Карелии. - ДАН СССР. Сер. геол., 1976, т. 23, № 5, с. 1191-1194.

Ластман Б. Радиационные явления в двуокиси урана. М., 1964. 342 с.

Лобач-Жученко С.Б., Чекулаев В.П., Байкова В.С. Эпохи и типы гранитообразования в докембрии Балтийского щита. Л., 1974. 205 с.

Лыков А.В. Теория теплопроводности. М., 1952.

Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., 1971. 120 с.

Морозова И.М., Никитина Л.П., Шуркина Л.К., Спринцсон В.Д., Алферовский А.А. Изотопно-геохронологические и кинетические исследования в зонах контактового метаморфизма (Алданский щит). - В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., 1977, с. 4-29.

Морозова И.М., Спринцсон В.Д., Алферовский А.А. Физико-химическая интерпретация дискордантных значений K-Ar -возраста минералов в зоне контактного метаморфизма. - В кн.: Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, с. 55-64.

Морозова И.М., Спринцсон В.Д., Алферовский А.А. О характере выделения изотопа ^{40}Ar из биотитов зоны контактового метаморфизма. - Геохимия, 1973, № 5, с. 732-738.

Морозова И.М., Спринцсон В.Д., Шуркина Л.К. Кинетика выделения избыточного ^{40}Ar из плагиоклазов габбро (Кольский полуостров). - Геохимия, 1975, № 5, с. 684-692.

Морозова И.М., Сприндсон В.Д., Шуркина Л.К. Распространенность избыточного Ar и кинетика его выделения из минералов и ультраосновных пород. - В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л., 1976, с. 122-152.

Мурин А.Н., Банасевич С.Н., Морозова И.М. Диффузия радиогенных газов из минералов. - Геохимия, 1962, № 10, с. 874-879.

Стародубцев С.В., Кив А.Е. О роли низкоэнергетического излучения в радиационном дефектообразовании. - В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, 1967, с. 25-30.

Харлей П.М. Гелиевый метод определения возраста, распространенность и миграция гелия в породах. - В кн.: Ядерная геология. М., 1965, с. 391-433.

Шуколюков Ю.А. Деление ядер урана в природе. М., 1970. 269 с.

Шуколюков Ю.А., Ашкинадзе Г.Ш., Комаров А.Н. Нейтронно-индукционный ксеноновый метод определения возраста минералов. - В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л., 1976, с. 28-45.

Шуколюков Ю.А., Толстихин И.Н. Радиогенные изотопы криптона и ксенона в уранинитах Северной Карелии. - Геохимия, 1966, № 10, с. 1175-1182.

Шуколюков Ю.А., Толстихин И.Н., Ашкинадзе Г.Ш. Изучение кинетики выделения изотопов аргона из уранинитов в связи с происхождением ^{38}Ar . - Геохимия, 1966, № 8, с. 923-935.

Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М., 1966. 410 с.

Albareda F., Fernand G., Kaneko K., Allegre C. The polytectonic record in feldspar from the Eastern Pyrenees by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method. - Abstr. Geochronol. and Isotope Geol., 1973, N 9, p. 353-354.

Alexander E.C., Davis P.K., Lewis R.S. Argon-40-Argon-39 dating of Apollo sample 15555. - Science, 1972, vol. 175, N 4020, p. 417.

Berger C.W. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating of thermally overprinted biotite, hornblende and potassium feldspar from Eldora Colorado. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1975, vol. 26, N 3, p. 387-408.

Bowin C., Reynolds P.H. Radiometric ages from Ryukyu ore region and an $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age from biotite dacite on Okinawa. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1975, vol. 27, N 3, p. 365-370.

Brereton N.R. A reappraisal of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stepwise degassing technique. - Geophys. J. Roy. Astron. Soc., 1972, vol. 27, N 5, p. 449-478.

Brinkman I.A. On the nature of radiation damage in metals. - J. Appl. Phys., 1954, vol. 25, N 8, p. 961-971.

Bruin M.I. de, Kairaitis D. A new model for gas release from irradiated ceramics. - Trans. Amer. Nucl. Soc., 1966, vol. 9, N 1, p. 15-16.

Bryhni L., Fitch F.L., Miller L.A. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dates from recycled precambrian rocks in the Norwegian Caledonides. - Norsk. geol. tidsskr., 1971, vol. 51, N 4, p. 391-406.

- Carroll R.M. Fission-product release from fuels. - Nucl. Safety, 1965, vol. 7, N 1, p. 42-45.
- Carroll R.M., Sisman O. In-pile fission-gas release from fine-grain UO_2 . - J. Nucl. Mater., 1965a, vol. 17, N 4, p. 305.
- Carroll R.M., Sisman O. In-pile fission release gas from single-crystal UO_2 . - Nucl. Sci. Engng., 1965b, vol. 21, N 2, p. 147.
- Chute I.H. Direct observation of fission fragment damage in some ceramic oxides. - J. Nucl. Mater., 1967, vol. 21, N 1, p. 77-88.
- Crawford I.H., Wittels M.C. Review of investigation of radiation effects in covalent and ionic crystals. - Proc. internat. conf. peaceful Uses atomic energy, United Nations, vol. 7, paper 753. Geneva, 1956, p. 654.
- Dallmeyer R.D. Incremental release ages of biotite and hornblende from pre-kenoran gneisses between the Matagami-Chibougamarman and Protettrouilons greenstone belts. - Canad. J. Earth Sci., 1974, vol. 11, N 11, p. 1586-1593.
- Dallmeyer R.D. Incremental $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of biotite and hornblende from retrograded basement gneisses of the southern blue ridge: their bearing on the age of paleozoic metamorphism. - Amer. J. Sci., 1975, vol. 275, N 4, p. 444-460.
- Dallmeyer R.D., Sutter I.F., Baker D.I. Incremental $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of biotite and hornblende from the northeastern reading prong. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1975, vol. 86, N 10, p. 1435-1443.
- Dalrymple G.B., Lanphere M.A. $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectra of some undistributed terrestrial samples. - Geochim. et cosmochim. Acta, 1974, vol. 38, N 5, p. 715-738.
- Elleman T.S., Fex G.H., Mears L.D. Influence of defects on rare-gas diffusion in solids. - J. Nucl. Mater., 1969, vol. 30, N 1-2, p. 89-107.
- Eshelby J.D. Distortion of a crystal by imperfection. - J. Appl. Phys., 1954, vol. 25, N 2, p. 255.
- Felix F.W., Lagerwall Y.T. Rare gas diffusion in alkaline-earth fluorides. - Phys. Status Solids, 1969, vol. 33, N 1, p. 85-91.
- Fitch F.L., Miller I.A., Mitchell I.G. A new approach to radioisotopic dating in orogenic belts. - In: Time and place in orogeny. Spec. publ. N 3, 1969, p. 157-195.
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. Solid-state track detectors. Applications to nuclear science and geophysics. - Ann. Rev. Nucl. Sci., 1965, vol. 15, p. 1-28.
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M., Murette M. Origins of fossil charged-particle tracks in Meteorites. - J. Geophys. Res., 1967, vol. 72, N 1, p. 333-353.
- Fleming W.H., Thode H.G. ^{38}Ar in uranium minerals. - Phys. Rev., 1953, vol. 90, N 5, p. 857-862.
- Foland K.A. ^{40}Ar diffusion in homogeneous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspars. - Geochim. et cosmochim. Acta, 1974, vol. 38, N 1, p. 151-166.

Frigerio G., Geverini T. Irradiation dose and xenon diffusion in UO_2 . - J. Nucl. Mater., 1965, vol. 16, N 1, p. 76-79.

Glyde H.R., Mayne K.I. Helium and argon diffusion on magnesium. - Philos. Mag., 1965, vol. 12, N 119, p. 919-937.

Goland A.N., Paskin I. Model for fission-fragment damage in thin polycrystalline metal films. - J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, N. 7, p. 2188-2194.

Golyanov V.M., Pravdyuk W.F. Behavior of nuclear fuel under irradiation. - Pres. Third United Nations internat. conf. Peaceful Uses of atomic energy. Paper A (Conf. 28), P/338, Geneva, 1964, p. 135.

Hanson G.N., Simmons K.R., Bence A.E. $^{40}Ar/^{39}Ar$ spectrum ages for biotite, hornblende and muscovite in a contact metamorphic zone. - Geochim. et cosmochim. acta, 1975, vol. 39, N 9, p. 1269-1277.

Huneke J.C., Podosek F.A., Wasserburg G.I. Gas retention and cosmic-ray exposure ages of a basalt fragment from mare fecunditatis. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1972, vol. 13, N 2, p. 375-383.

Iones G.O. Glass. London, 1956.

Kaneoka I. Investigation of excess argon in ultramafic rocks from the Kola peninsula by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ method. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1974, vol. 22, N 2, p. 145-156.

Lanphere M.A., Dalrymple G.B. A test of the $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectrum technique on some terrestrial minerals. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1971, vol. 12, N 4, p. 359-372.

Lindner R., Matzke H.I. Diffusion of radioactive noble gases in uranium oxides and uranium monocarbide. - Z. Naturforsch., 1959, Bd 14A, N 12, S. 1074-1077.

Macewan H.I., Morel P.A. Migration of xenon through a UO_2 matrix containing trapping sites. - Nucl. Appl., 1966, vol. 2, N 2, p. 158-171.

Matzke H.I. On the stabilisation of radiation damage by rare gas atoms. - J. nucl. Mater., 1969, vol. 30, N 1-2, p. 107-110.

Merrill C., Turner G. Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. - J. Geophys. Res., 1966, vol. 71, N 11, p. 2852-2857.

Musset A.E. Diffusion measurements and the potassium-argon method of dating. - J. Geophys. Res., 1969, vol. 18, N 3, p. 257-303.

Noggle T.S., Steigler I.O. Electron microscope observations of fission fragment tracks in thin films of UO_2 . - J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, N 12, p. 2199.

Ozima M., Saito K. $^{40}Ar/^{39}Ar$ stepwise degassing experiments on some submarine rocks. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 20, N 1, p. 77-87.

Pabst A. The Metamict state. - Amer. Mineralogist, 1952, vol. 37, N 3, p. 137-158.

Pankhurst R.J., Moor bath S., Rex D.C., Turner G. Mineral age patterns in ca. 3700 my. old rocks from West Greenland. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 20, N 2, p. 157-170.

Primak W., Fuchs L.H., Day P. Radiation damage in insulators. - Phys. Rev., 1953, vol. 92, N 2, p. 1064-1065.

Primak W., Szymansky H., Keiffer D. Frequency factors for annealing fast-neutron induced density changes in vitreous silica. - J. Appl. Phys., 1961, vol 32, N 4, p, 660-668.

Reynolds I.H., Alexander E.C., Davis P.K., Srinivasan B. Studies of K-Ar dating and xenon from extinct radioactivities in breccia 14318; implications from early lunar history. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1974, vol. 38, N 3, p. 401-417.

Schmeling P., Schroers schwarz R. Simultaneous diffusion of Ar and Kr in single crystal of KCl/RbCl - Phys. Stat. Solidi, 1966, vol. 1, N 1, p. 1-14.

Stukas V., Reynolds P.H. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the long dikes, Newfoundland. - Earth and Planet Sci. Lett., 1974, vol. 2, N 3, p. 256-266.

Turner G. Thermal histories of meteorites by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method. - Astrophys. and Space Sci. Library, 1969, vol. 12, p. 407-417.

Turner G., Cadogan P.H., Yonge C.I. Argon selenochronology. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1973, suppl. 4, vol. 2, p. 1887-1914.

Vand V. A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vakuum. - Proc. Phys. Soc. London, 1943, vol. A55, p. 212-235.

Varlèy I.H. A new interpretation of irradiation induced phenomena in alkali halides. - J. Nucl. Energy, 1954, vol. 1, N 2, p. 130-144.

Vela P., Russel B. The behavior of helium gas in irradiated copper-boron alloys. - J. Nucl. Mater., 1966, vol. 19, N 3, p. 312-327.

Wert C., Zener C. Interstitial atomic diffusion coefficients. - Phys. Rev., 1949, vol. 76, p. 963.

Wetherill G. ^{38}Ar in uranium minerals. - Phys. Rev., 1954, vol. 96, p. 679-683.

Whapham A.D. Electron microscope observation of the fission gas bubble distribution in UO_2 . - Nucl. Appl., 1966, vol. 2, p. 123-131.

Whapham A.D., Makin M.I. Nature of fission fragment tracks in uranium dioxide. - Philos. Mag., 1962, vol. 7, N 81, p. 1441-1457.

York D., Berger G.W. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age determination on nepheline and basic whole rocks. - Earth and Planet Sci. Lett., 1969, vol. 7, N 4, p. 333-335.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	4
Г л а в а 1. Миграция газообразных продуктов деления урана в минералах	5
Сохранность ксенона и кринтона в природных минералах	7
Радиационные эффекты в кристаллических структурах	8
Изменение структуры минералов при облучении.	13
Исследование закономерностей миграции газообразных продуктов деления в минералах	15
Урановые минералы.....	15
Урансодержащие минералы	20
Особенности миграции газов в радиационно-нарушенных структурах	28
Использование модели миграции радиогенных газов при решении проблемы дискордантности возрастов по He/U-, Kr/U- и Xe/U-отношениям	38
Г л а в а 2. Нейтронно-индукционный метод калий-аргоновой ядерной геохронологии (метод $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$)	46
Методика определения возрастных значений методом $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	47
Исследование возможности датирования биотитов по отношению $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ при потере или избытке ^{40}Ar	51
Биотиты с частичными потерями ^{40}Ar рад	52
Биотиты с избытком ^{40}Ar	62
Новые возможности использования щелочных полевых шпатов при K-Ar-датировании по изотопному отношению $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	69
Опыт применения спектрального варианта нейтронно-индукционного метода $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ к плагиоклазам федоровской свиты Алдана	81
Исследование методом $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ минеральных фракций лейкодиабазы ятулийского комплекса Центральной Карелии	85
Применение метода $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ для датирования пород зеленокаменного комплекса Центральной Карелии	90
Г л а в а 3. Нейтронно-индукционный ксеноновый метод геохронологии (метод $\text{Xe}_s - \text{Xe}_n$)	99
Теория метода $\text{Xe}_s - \text{Xe}_n$	99
Определение возраста уранинитов	104

Датирование $Xe_s - Xe_n$ -методом минералов из группы фосфатов, силикатов и танталониобатов	112
Фосфаты редкоземельных элементов, содержащие U	112
Силикаты, содержащие U	115
Сложные окислы ниобия, тантала и титана, содержащие U ...	116
Г л а в а 4. Миграция изотопов и ядерные реакции в природе	120
Изучение кинетики выделения изотопа ^{38}Ar из уранинитов	120
Закономерности миграции и природа изотопа ^{40}Ar в урансодержащих минералах	126
Заключение	134
Литература	135

Геннадий Шабевич Ашкинадзе

МИГРАЦИЯ РАДИОГЕННЫХ ИЗОТОПОВ В МИНЕРАЛАХ

Утверждено к печати

Институтом геологии и геохронологии докембрия АН СССР

Редактор издательства В.А. Поздышева

Художник Г.В. Смирнов

Технический редактор В.В. Шиханова

Корректоры Ж.Д. Андреева, О.М. Бобылева

и Т.Г. Эдельман

ИБ № 8722

Подписано к печати 22.01.80. М-29515. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная

№ 1. Печать офсетная. Печ. л. 9 = 9,00 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 8.70.

Тираж 700. Изд. № 7206. Тип. зак. № 435. Цена 1 р. 30 к.

Ленинградское отделение издательства „Наука“

199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства „Наука“

199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА „НАУКА“
МОЖНО ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАКАЗАТЬ
В МАГАЗИНАХ КОНТОРЫ „АКАДЕМКНИГА“

Адреса и почтовые индексы магазинов:

- 480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97
370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13
320005 Днепропетровск, пр. Гагарина, 24
734001 Душанбе, пр. Ленина, 95
375009 Ереван, ул. Туманяна, 31
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289
252030 Киев, ул. Ленина, 42
252142 Киев, пр. Вернадского, 79
252030 Киев, ул. Пирогова, 4
277001 Кишинев, ул. Пирогова, 28
343900 Краматорск (Донецкой обл.), ул. Марата, 1
660049 Красноярск, пр. Мира, 84
443002 Куйбышев, пр. Ленина, 2
192104 Ленинград, Д-120, Литейный пр., 57
199164 Ленинград, В-164, Таможенный пер, 2
199004 Ленинград, В-4, 9 линия, 16
220072 Минск, Ленинский пр., 72
103009 Москва, ул. Горького, 8
117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7
630076 Новосибирск, Красный пр., 51
630090 Новосибирск, Академгородок, Морской пр., 22
142292 Пушкино (Московской обл.), „Академкнига“
620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137
700029 Ташкент, ул. Ленина, 73
700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43
700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6
634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10
720001 Фрунзе, бульв. Дзержинского, 42
310003 Харьков, Уфимский пер., 4/6

Для получения книг почтой
заказы просим направлять по адресу:

- 117192 Москва, Мичуринский пр., 12
Магазин „Книга-почтой“ Центральной конторы „Академкнига“
197110 Ленинград, Петрозаводская ул., 7
Магазин „Книга-почтой“ Северо-Западной конторы „Академкнига“

1 р. 30 к.

3437



«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ