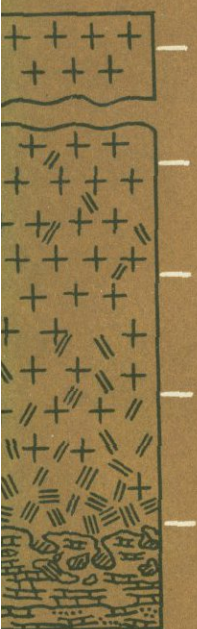


РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЯДЕРНОЙ ГЕОХРОНОЛОГИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

РАЗВИТИЕ
И ПРИМЕНЕНИЕ
МЕТОДОВ
ЯДЕРНОЙ
ГЕОХРОНОЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ,
ЛЕНИНГРАД 1976



1582

АН АКАДЕМИИ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ КОМПЬЮТЕРОВ

РАЗВИТИЕ
И ПРИМЕНЕНИЕ

Ответственные редакторы:
Ю.А. ШУКОЛЖОВ и И.М. МОРОЗОВА

ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ КОМПЬЮТЕРОВ

1976

Р 20801-680
055 (02)-76 285-75

© Издательство „Наука“, 1976

	Стр.
Предисловие	5
Н.Н.Мельников, И.М.Горохов. Метод двойного изотопного разбавления I. Теоретические основы	7
Ю.А.Шуколюков, Г.Ш.Ашкинадзе, А.Н.Комаров. Нейтронно-индукционный ксеноновый метод определения возраста минералов	28
Э.К.Герлинг, О.А.Левченков, Г.В.Овчинникова. Измерение изотопного состава кальция	47
Г.Ш.Ашкинадзе, Б.М.Гороховский, Е.Р.Друбецкой, В.Д.Спрингсон, И.Н.Толстихин. Аппаратура для определения микроколичеств Ar методом изотопного разбавления	60
И.Н.Толстихин, Л.В.Хабарин. Изотопы легких благородных газов в метеоритах, Земле и атмосфере. I. Первичные Ne, Ne и Ar в метеоритах	78
И.Н.Толстихин, Л.В.Хабарин, И.Я.Азбель. Изотопы легких благородных газов в метеоритах, Земле и атмосфере. II. Простейшая модель процесса дегазации Земли.	103
И.М.Морозова, В.Д.Спрингсон, Л.К.Шуркина. О распределении избыточного аргона в минералах основных и ультраосновных пород (Мончегорский плутон и массив габбро-норитов-лабрадоритов Монче-Чуна-Волчьих тундр)	122
Э.М.Прасолов. Избыточный аргон в газовой-жидких включениях из минералов и горных пород	153

И.М.Горохов, И.Н.Крылов, В.С.Байкова, С.Б.Лобач-Жученко, Т.В.Кольцова, Э.П.Кутявин, Э.С.Варшавская. Геохронологическое изучение полиметаморфического комплекса пород кольской серии	177
Т.В.Кольцова, М.М.Мануйлова, Г.А.Мурина, Е.К.Гладкова, Л.К.Шуркина. Сравнительное изучение возраста гранитоидов по сосуществующим минералам K-Ar методом	193
А.Г.Рублев, Л.А.Неймарк. Применение изотопно-геохронологических методов при изучении редкометаллического месторождения	209
Э.К.Герлинг, В.А.Маслеников, С.И.Турченко, Т.В.Кольцова, Ю.В.Никитин, В.Д.Спрингсон. Новые данные о геохронологии сульфидного оруденения Печенги	217
А.Н.Комаров, А.С.Житков. Уран в породах дунит-гарцбургитовой формации и расслоенных интрузий	225
И.Н.Крылов, И.К.Шулешко. Поведение Rb и Sr при процессах выветривания гранитов (на примере предъятулийской коры выветривания Карелии)	239
Рефераты	254

РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЯДЕРНОЙ ГЕОХРОНОЛОГИИ

Утверждено к печати

Институтом геологии и геохронологии АН СССР

Редактор издательства Н.П.Скорынина

Художник И.П.Кремлев

Технический редактор В.В.Шиханова

Корректор Ж.Д.Андропова

Сдано в производство и подписано к печати 16/ХІІ-1975 г.

Формат 60 x 90 1/16. Бумага № 1. Печ. л. 16 1/4+1 вкл. (1/4 печ. л.)=

=16,5 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 16,95. Изд. № 5898. Тип. зак. № 935

М-31977. Тираж 850. Цена 1 р. 70 к.

Ленинградское отделение издательства „Наука“

199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, д. 1

1-я тип. издательства „Наука“

199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

ПРЕДИСЛОВИЕ

Можно выделить два основных направления в развитии современных методов ядерной геохронологии. Во-первых, совершенствуется техника изотопных измерений. Широкое применение находят различные видоизменения методики изотопного разбавления – ординарного, а в последнее время двойного. Это приводит к существенному повышению как точности, так и чувствительности измерений. Популярными вполне заслуженно становятся методы „внутреннего изотопного разбавления“, когда изотоп-индикатор генерируется в кристаллической структуре самого исследуемого образца при облучении его нейтронами. Назрела необходимость использования и новых, еще не применявшихся широко методов датирования, например калий–кальциевого.

Второе направление в развитии современных методов ядерной геохронологии – это совершенствование геолого–минералогической стороны дела. Любые самые точные измерения дадут ничемные результаты, если неверно сформулированы задачи исследования, неудачно подобран геологический материал или дана неверная интерпретация возрастных данных. Поэтому большое внимание уделяется прежде всего общегеохимическим свойствам радиогенных и радиоактивных элементов – вплоть до поведения их в планетарном масштабе. Не меньшее значение имеют проблемы распределения изотопов в конкретных минеральных системах. На основании таких исследований разрабатываются приемы датирования геологических формаций различного типа, например полиметаморфических комплексов, сульфидных или редкометалльных месторождений.

Оба направления в развитии методов ядерной геохронологии отражены в этом сборнике. При отборе статей одним из решающих условий был элемент новизны – будь то новые экспериментальные приемы измерений, новые объекты датирования и методика интерпретации данных, новый подход к обобщению научных результатов.

Велик вклад в развитие ядерно-геохронологических методов выдающегося советского геохимика и радиохимика, лауреата Ленинской премии, доктора химических наук, профессора Э.К.Герлинга. Им совместно с академиком А.А.Полкановым предложен, разработан и внедрен в практику геологических исследований один из популярнейших и информативных методов — калий-аргоновый. Работами Э.К.Герлинга и его учеников в последние годы развиты новые направления этого метода, в частности масс-спектрометрическая термография и исследования природы избыточного аргона. Метод позволяет не только (а часто — не столько) датировать минералы, но и исследовать термическую и геологическую историю изучаемых объектов.

Э.К.Герлинг внес большой вклад в развитие и других областей ядерной геохронологии и геохимии изотопов, создал школу геохронологов и геохимиков, изучающих геохимические свойства элементов на изотопном уровне.

Ученики и коллеги Э.К.Герлинга сердечно поздравляют его с 70-летием, от всей души желают ему здоровья и новых успехов в творческой деятельности.

МЕТОД ДВОЙНОГО ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ. I ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Введение

Развитие геохимии, космохимии и геохронологии, новый уровень задач, решаемых этими науками, требует непрерывного улучшения техники и методик количественного анализа всех химических элементов. Особенно важным является точный количественный и изотопный анализ элементов, содержание которых в анализируемом материале весьма мало, как это часто бывает в геологических образцах.

Наиболее точным методом количественного определения ультрамалых количеств многих элементов является масс-спектрометрический метод изотопного разбавления. В масс-спектрометрическом анализе, как и во многих других методах анализа, действуют факторы, вызывающие случайные и систематические погрешности. Одним из источников систематических погрешностей в масс-спектрометрическом анализе является переменная дискриминация масс (ДМ), сущность которой заключается в том, что ионные токи, регистрируемые на выходе масс-спектрометра, в общем случае непропорциональны содержаниям соответствующих атомов в анализируемом материале, причем степень отклонения их от пропорциональности меняется от опыта к опыту. Величина дискриминационных эффектов, возникающих при испарении, ионизации и регистрации исследуемых атомов, зависит от конструктивных особенностей масс-спектрометра в целом, от способа ионизации, геометрии ионного источника, химического состояния анализируемого элемента и от массовых чисел составляющих его изотопов. Величина ДМ иногда достигает (особенно для легких элементов) нескольких процентов. Поэтому учет ДМ может существенно улучшить точность метода изотопного разбавления.

Стабилизировав геометрию ионного источника, условия испарения и ионизации, можно добиться постоянства величины дискриминационных эффектов, определить ее и вводить в расчеты в виде постоянной поправки (Горохов, Кутявин, 1973). Однако на этом пути встречаются известные трудности, поэтому большое значение сохраняет метод двойного разбавления (ДИР), предложенный впервые в 1962 г. (Dietz et al., 1962). В анализируемый природный уран был введен внутренний стандарт — смесь двух изотопов U^{233} и U^{236} , отсутствовавших в образце. Поскольку состав введенной смеси был точно известен, ве-

личину ДМ можно было определить, сравнив измеренное и известное отношения этих изотопов.

В последующие годы был опубликован целый ряд работ (Dietz et al., 1963; Dodson, 1963, 1969, 1970; Krough, 1964; Long, 1966; Van Schmus, 1966; Boelrijk, 1968; Naylor, 1968; Compston, Oversby, 1969; Dallwitz, 1970; Gale, 1970; Hofmann, 1971; Russell, 1971), обсуждавших различные аспекты метода ДИР. Публикация этих работ в значительной мере была продиктована нуждами геохимии, космохимии и геохронометрии.

Общие решения задачи ДИР

Поскольку метод ДИР опирается на положения теории изотопного разбавления, целесообразно здесь изложить ее основы. Метод изотопного разбавления заключается в том, что определяется сдвиг изотопного состава анализируемого элемента, вызванный добавлением к образцу известного количества "индикатора" — препарата анализируемого элемента с известным изотопным составом, значительно отличающимся от изотопного состава элемента в образце. Заключение о количестве элемента в образце делается на основании сведений о количестве добавленного индикатора и об изотопных составах образца, индикатора и их смеси.

Если массовые числа изотопов, составляющих элемент, обозначить I, J, K, L, \dots , а их атомные доли в элементе образца $i_N, j_N, k_N, l_N, \dots$, то изотопный состав элемента в образце можно выразить отношениями:

$$\frac{i_N}{l_N} = X_N, \quad \frac{j_N}{l_N} = Y_N, \quad \frac{k_N}{l_N} = Z_N, \dots \quad (1)$$

Аналогично выражаются изотопные составы индикатора

$$\frac{i_T}{l_T} = X_T, \quad \frac{j_T}{l_T} = Y_T, \quad \frac{k_T}{l_T} = Z_T, \dots \quad (2)$$

и смеси

$$\frac{i_M}{l_M} = X_M, \quad \frac{j_M}{l_M} = Y_M, \quad \frac{k_M}{l_M} = Z_M, \dots \quad (3)$$

Измерив изотопные составы образца и смеси, количество элемента в образце n (молей) можно вычислить по одному из уравнений (Webster, 1960):

$$Q_L = \frac{I_N n}{I_T t} = \frac{X_M - X_T}{X_N - X_M} = \frac{Y_M - Y_T}{Y_N - Y_M} = \frac{Z_M - Z_T}{Z_N - Z_M}, \quad (4)$$

где t — количество молей добавленного индикатора.

Как показывает уравнение (4), вычисляемая величина n не зависит (при отсутствии погрешностей масс-спектрометрического анализа) от выбора изотопного отношения для расчета. На этом положении теории изотопного разбавления и основывается метод ДИР. Если положить, что погрешности анализа, вызванные дискриминационными эффектами, настолько больше всех других, что последними можно пренебречь, то различия результатов количественного определения элемента в образце по разным изотопным отношениям можно приписать действию ДМ, а на основании величин этих различий сделать заключение о величине ДМ. Таким образом, для успешного применения метода ДИР требуется выполнение двух условий:

1) погрешности анализа, вызванные любыми причинами, кроме дискриминационных эффектов, должны быть настолько меньше погрешностей, обусловленных ДМ, чтобы ими можно было пренебречь по сравнению с последними (это условие требует соответствующего уровня измерительной техники и методики анализа);

2) в одном анализе должны измеряться относительные содержания не менее трех изотопов определяемого элемента.

Помимо этого, для решения задачи ДИР, т.е. для определения истинных изотопных отношений по измеренным X_N^* , Y_N^* , Z_N^* , ..., X_M^* , Y_M^* , Z_M^* , ..., необходимо сделать предположение о характере зависимости ДМ от массовых чисел изотопов, составляющих отношение. Наиболее удобным для математической обработки явилось следующее предположение: величина ДМ в первом приближении пропорциональна в узком интервале масс разности массовых чисел изотопов, составляющих отношение. Это хорошее само по себе приближение становится тем точнее, чем тяжелее анализируемый элемент, по двум причинам:

1) зависимость фракционирующего действия дистилляции и диффузии от отношения масс изотопов точнее описывается первыми двумя членами разложения ее в ряд Тейлора:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{M_1 + \Delta m}{M_1}} = \sqrt{1 + \frac{\Delta m}{M_1}},$$

$$\alpha(\Delta m) = \alpha(0) + \frac{\Delta m}{2M_1} \left(1 + \frac{\Delta m}{M_1}\right)^{-\frac{1}{2}} + \dots \approx 1 + \frac{\Delta m}{2M_1},$$

где M_2 и M_1 — массовые числа изотопов, аргументом которого является разность масс изотопов;

2) дискриминирующее действие электромагнитного поля, зависящее от разности масс изотопов, составляет все большую долю общего эффекта дискриминации масс (Бродский, 1952).

Для решения общей задачи ДИР, состоящей в учете ДМ при анализе элемента с неизвестными заранее изотопными отношениями, необходимо, как будет показано ниже, измерение относительных содержаний четырех изотопов, связанных тремя изотопными отношениями X , Y и Z , хотя в некоторых частных случаях достаточно измерения относительных содержаний трех изотопов анализируемого элемента.

В соответствии со сделанным предположением связь истинных изотопных отношений с измеренными может быть выражена следующими уравнениями для анализа образца:

$$\begin{aligned} X_N &= X_N^* (1 + \delta_x \varepsilon_N), \\ Y_N &= Y_N^* (1 + \delta_y \varepsilon_N), \\ Z_N &= Z_N^* (1 + \delta_z \varepsilon_N) \end{aligned} \quad (5)$$

и для анализа смеси

$$\begin{aligned} X_M &= X_M^* (1 + \delta_x \varepsilon_M), \\ Y_M &= Y_M^* (1 + \delta_y \varepsilon_M), \\ Z_M &= Z_M^* (1 + \delta_z \varepsilon_M), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \delta_x &= L - I, \\ \delta_y &= L - J, \\ \delta_z &= L - K, \end{aligned} \quad (7)$$

а ε_N и ε_M — коэффициенты дискриминации масс (КДМ) на единицу разности массовых чисел в анализах образца и смеси соответственно.

Уравнения (4) можно записать в виде

$$\begin{aligned} X_M - X_T &= Q_L (X_N - X_M), \\ Y_M - Y_T &= Q_L (Y_N - Y_M), \\ Z_M - Z_T &= Q_L (Z_N - Z_M). \end{aligned} \quad (8)$$

Подстановка уравнений (5) и (6) в уравнения (8) дает систему трех линейных уравнений

$$\begin{aligned} X_M^* (1 + \delta_x \varepsilon_M) - X_T &= Q_L X_N^* (1 + \delta_x \varepsilon_N) - Q_L X_M^* (1 + \delta_x \varepsilon_M), \\ Y_M^* (1 + \delta_y \varepsilon_M) - Y_T &= Q_L Y_N^* (1 + \delta_y \varepsilon_N) - Q_L Y_M^* (1 + \delta_y \varepsilon_M), \\ Z_M^* (1 + \delta_z \varepsilon_M) - Z_T &= Q_L Z_N^* (1 + \delta_z \varepsilon_N) - Q_L Z_M^* (1 + \delta_z \varepsilon_M), \end{aligned} \quad (9)$$

после решения которой относительно неизвестных Q_L , ε_N и ε_M можно вычислить истинные изотопные отношения в образце X_N^* , Y_N^* , Z_N^* по уравнениям (5) и в смеси X_M , Y_M , Z_M по уравнениям (6), а также количество молей анализируемого элемента в образце по формуле

$$n = \frac{Q_L l_T t}{l_N} \quad (10)$$

Иллюстрацией физического смысла метода ДИР является метод последовательных приближений. Для успешной работы этого метода необходимо, чтобы относительные содержания двух изотопов (например, J и L) из рассматриваемых четырех были малы в образце и, напротив, велики в индикаторе.

Здесь же следует указать, что по соображениям, рассматриваемым ниже, молярное отношение образца к индикатору в смеси не должно сильно отличаться от единицы.

Заменив в одном из уравнений (4) неизвестные истинные величины измеренными, можно приблизительно оценить значение Q_L . Например,

$$Q_L' = \frac{X_M^* - X_T}{X_N^* - X_M} \quad (11)$$

(количество штрихов указывает номер приближения). $Q_L^* \ll 1$, так как по определению

$$Q_L \equiv \frac{l_N n}{l_T t},$$

а, как уже было указано, $l_N \ll l_T$ и $n \approx t$. Из уравнений (4) следует также

$$Y_M = \frac{Y_T + Q_L Y_N}{1 + Q_L} \quad (12)$$

y_N^* Подстановка в выражение (12) измеренного отношения и приближенного Q'_L дает уравнение

$$y'_M = \frac{y_T + Q'_L y_M^*}{1 - Q'_L}, \quad (13)$$

которое позволяет сравнительно точно оценить y_M относительно хорошо известного y_T . Отклонение значений y_N^* и Q'_L от истинных не играет существенной роли, так как $Q'_L \ll 1$ и, следовательно, $Q'_L y_N^* \ll y_T$. „Исправленное“ отношение y'_M позволяет в свою очередь приблизительно вычислить коэффициент дискриминации масс в анализе смеси. Из уравнений (6) при подстановке приближенных значений вместо истинных следует

$$\varepsilon'_M = \frac{y'_M - y_M^*}{\delta y y_M^*} \quad (14)$$

и

$$x'_M = x_M^* (1 + \delta_x \varepsilon'_M), \quad z'_M = z_M^* (1 + \delta_z \varepsilon'_M). \quad (15)$$

Для оценки КДМ в анализе образца можно использовать аналог уравнений (4)

$$Q_K = \frac{k_N n}{k_T \bar{t}} = \frac{\frac{x_M}{z_M} - \frac{x_T}{z_T}}{\frac{x_N}{z_N} - \frac{x_M}{z_M}} = \frac{\frac{y_M}{z_M} - \frac{y_T}{z_T}}{\frac{y_N}{z_N} - \frac{y_M}{z_M}} = \frac{\frac{1}{z_M} - \frac{1}{z_T}}{\frac{1}{z_N} - \frac{1}{z_M}}, \quad (16)$$

из которого следует

$$\frac{x_N}{z_N} = \left(1 + \frac{1}{Q_K}\right) \frac{x_M}{z_M} - \frac{1}{Q_K} \cdot \frac{x_T}{z_T}. \quad (17)$$

Уравнение для оценки Q_K получается следующим образом:

$$Q_K \equiv \frac{k_N n}{k_T \bar{t}} = \frac{\frac{k_N}{l_N} l_N n}{\frac{k_T}{l_T} l_T \bar{t}} = \frac{z_N l_N n}{z_T l_T \bar{t}} = \frac{z_N}{z_T} Q_L,$$

или, после подстановки измеренных и приближенно вычисленных величин,

$$Q'_K = \frac{Z_N^*}{Z_T} Q'_L. \quad (18)$$

Таким образом, отношение $\frac{X_N}{Z_N}$ можно приближенно вычислить, заменив в уравнении (17) неизвестные истинные значения Q_K , Z_M и X_M исправленными и приближенными:

$$\left(\frac{X_N}{Z_N}\right)' = \left(1 + \frac{1}{Q'_K}\right) \frac{X_M}{Z'_M} - \frac{1}{Q'_K} \cdot \frac{X_T}{Z_T}. \quad (19)$$

Погрешность оценки не влияет существенно на результат, так как $\frac{1}{Q'_K} \ll 1$ ($k_N \gg k_T$ и $n \approx \bar{t}$).

КДМ в анализе образца может быть оценен из соотношения

$$\varepsilon'_N = \frac{\left(\frac{X_N}{Z_N}\right)' - \left(\frac{X_N}{Z_N}\right)^*}{(K-1) \left(\frac{X_N}{Z_N}\right)^*}. \quad (20)$$

Изотопные отношения в образце теперь исправляются в соответствии с уравнениями

$$\begin{aligned} X'_N &= X_N^* (1 + \delta_x \varepsilon'_N), \\ Y'_N &= Y_N^* (1 + \delta_y \varepsilon'_N), \\ Z'_N &= Z_N^* (1 + \delta_z \varepsilon'_N). \end{aligned} \quad (21)$$

Исправленные изотопные отношения в смеси и в образце следует вновь подставить в уравнения (11-20) для получения еще более точных их значений и так далее до тех пор, пока разность между значениями предыдущего и последующего приближений не станет меньше случайной погрешности анализа.

Метод последовательных приближений в настоящее время уже не может быть рекомендован для практического использования ввиду его трудоемкости и приближенности решений. Однако он сохраняет большое значение как физически наглядная иллюстрация ДИР.

Помимо изложенного точного аналитического решения задачи ДИР (см. уравнения 9), заслуживают упоминания еще два

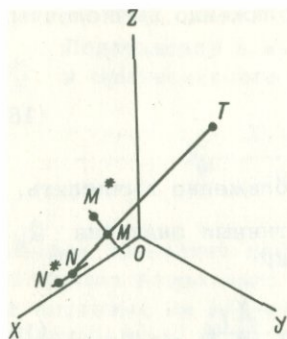


Рис. 1. Трехмерная диаграмма составов смесей индикатора с анализируемым элементом.

NT - прямая истинных составов; N^* и M^* - точки, соответствующие измеренным составам образца и смеси; M - точка, соответствующая истинному составу смеси.

точных решения этой задачи: средствами аналитической геометрии и средствами векторной алгебры - связанные между собой одной системой координат $X Y Z$, осями которой служат соответствующие изотопные отношения.

В геометрическом методе решения любое соотношение изотопов элемента I, J, K и L связано с точкой, координаты которой определяют его состав. На такой диаграмме точки, соответствующие составам образца (N), индикатора (T) и любой из их смесей (M), лежат на одной прямой (рис. 1), которую можно назвать прямой истинных составов. Ее уравнение имеет вид

$$\frac{X - X_T}{X_N - X_T} = \frac{Y - Y_T}{Y_N - Y_T} = \frac{Z - Z_T}{Z_N - Z_T} \quad (22)$$

Каждое из уравнений

$$\frac{X - X_T}{X_N - X_T} = \frac{Y - Y_T}{Y_N - Y_T} \quad (23)$$

$$\frac{Y - Y_T}{Y_N - Y_T} = \frac{Z - Z_T}{Z_N - Z_T} \quad (24)$$

$$\frac{Z - Z_T}{Z_N - Z_T} = \frac{X - X_T}{X_N - X_T} \quad (25)$$

определяет плоскость, проектирующую прямую истинных составов на координатные плоскости $Z=0$, $X=0$, $Y=0$ соответственно.

Уравнения (5) и (6), переписанные в виде

$$\frac{X - X_N^*}{\delta_x X_N^*} = \frac{Y - Y_N^*}{\delta_y Y_N^*} = \frac{Z - Z_N^*}{\delta_z Z_N^*} = \varepsilon_N \quad (26)$$

$$\frac{X - X_M^*}{\delta_x X_M^*} = \frac{Y - Y_M^*}{\delta_y Y_M^*} = \frac{Z - Z_M^*}{\delta_z Z_M^*} = \varepsilon_M \quad (27)$$

определяют так называемые прямые фракционирования (Krough, 1964) образца и смеси соответственно. Прямая фракционирования проходит через точки, отвечающие истинному и измеренному изотопным составам.

Графически задача состоит в том, чтобы найти точку пересечения прямых фракционирования смеси и истинных составов. Для этого сначала нужно найти плоскость, в которой они лежат. Чтобы вычислить коэффициенты уравнения этой плоскости

$$AX + BY + CZ + D = 0, \quad (28)$$

лучше воспользоваться координатами точки $T (X_T, Y_T, Z_T)$ и уравнением (27). Вычисленные методами аналитической геометрии, эти коэффициенты равны:

$$\begin{aligned} A &= \delta_y Y_M^* Z_T - \delta_z Y_T Z_M^* + Y_M^* Z_M^* (\delta_z - \delta_y), \\ B &= \delta_z X_T Z_M^* - \delta_x X_M^* Z_T + X_M^* Z_M^* (\delta_x - \delta_z), \\ C &= \delta_x X_M^* Y_T - \delta_y X_T Y_M^* + X_M^* Y_M^* (\delta_y - \delta_x), \\ D &= X_T Y_M^* Z_M^* (\delta_y - \delta_z) + X_M^* Y_T Z_M^* (\delta_z - \delta_x) + \\ &+ X_M^* Y_M^* Z_T (\delta_x - \delta_y). \end{aligned} \quad (29)$$

Теперь можно определить прямую истинных составов, отыскав точку пересечения плоскости (28) и прямой фракционирования образца (26). Для этого уравнение (14) удобно переписать в параметрической форме:

$$\begin{aligned} X &= X_N^* (1 + \delta_x \varepsilon_N), \\ Y &= Y_N^* (1 + \delta_y \varepsilon_N), \\ Z &= Z_N^* (1 + \delta_z \varepsilon_N) \end{aligned} \quad (30)$$

и совместно решить уравнения (28) и (30) относительно параметра ε_N :

$$\varepsilon_N = - \frac{D + AX_M^* + BY_N^* + CZ_N^*}{A \delta_x X_M^* + B \delta_y Y_N^* + C \delta_z Z_N^*}. \quad (31)$$

Истинные изотопные отношения в образце X_N, Y_N, Z_N можно вычислить по уравнениям (30). Таким образом, прямая истинных составов полностью определена по двум точкам — T и

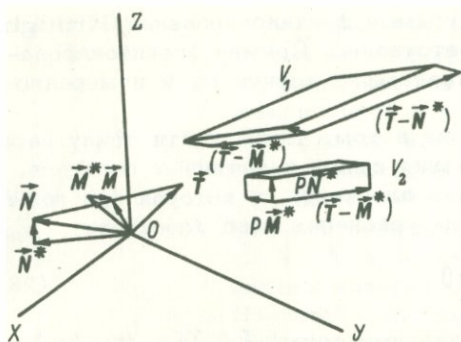


Рис. 2. Векторная диаграмма составов смесей индикатора с анализируемым элементом.

Пояснение см. в тексте.

изотопные отношения (Russell, 1971). Так, истинным изотопным составом образца, смеси и индикатора приписываются векторы (рис. 2):

$$\vec{N} = \chi_N \vec{x} + y_N \vec{y} + z_N \vec{z}, \quad (32)$$

$$\vec{M} = \chi_M \vec{x} + y_M \vec{y} + z_M \vec{z}, \quad (33)$$

$$\vec{T} = \chi_T \vec{x} + y_T \vec{y} + z_T \vec{z}, \quad (34)$$

где \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} - координатные орты.

Концы этих векторов лежат на одной прямой (прямая истинных составов), следовательно, справедливо уравнение

$$(\vec{T} - \vec{N}) \times (\vec{T} - \vec{M}) = 0. \quad (35)$$

Изотопные анализы образца и смеси дают векторы

$$\vec{N}^* = \chi_N^* \vec{x} + y_N^* \vec{y} + z_N^* \vec{z}, \quad (36)$$

$$\vec{M}^* = \chi_M^* \vec{x} + y_M^* \vec{y} + z_M^* \vec{z}, \quad (37)$$

связь которых с векторами истинных составов имеет вид:

$$\vec{N} = \vec{N}^* + \varepsilon_N (\vec{P} \vec{M}^*) = \vec{M}^* + \varepsilon_M (\delta_x \chi_M^* \vec{x} + \delta_y y_M^* \vec{y} + \delta_z z_M^* \vec{z}), \quad (38)$$

N . Найдя точку пересечения прямой истинных составов с прямой фракционирования смеси совместным решением уравнений (22) и (27) и тем самым определив истинный изотопный состав смеси, можно вычислить количество элемента в образце, воспользовавшись одним из уравнений (4) и уравнением (10).

В той же системе координат каждому соотношению изотопов элемента можно приписать радиус-вектор, проекции которого на оси координат есть соответствующие

$$\vec{M} = \vec{M}^* + \varepsilon_M (\rho \vec{M}^*) = \vec{M}^* + \varepsilon_M (\delta_x \chi_M^* \vec{x} + \delta_y \chi_M^* \vec{y} + \delta_z \chi_M^* \vec{z}), \quad (39)$$

где ρ - матрица вида

$$\rho = \begin{vmatrix} \delta_x & 0 & 0 \\ 0 & \delta_y & 0 \\ 0 & 0 & \delta_z \end{vmatrix}. \quad (40)$$

Подстановка выражений (38) и (39) для векторов \vec{N} и \vec{M} в уравнение (35) дает

$$[(\vec{T} - \vec{N}^*) - \varepsilon_N (\rho \vec{N}^*)] \times [(\vec{T} - \vec{M}^*) - \varepsilon_M (\rho \vec{M}^*)] = 0$$

или

$$\begin{aligned} & (\vec{T} - \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{M}^*) - \varepsilon_N (\rho \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{M}^*) + \\ & + \varepsilon_M (\rho \vec{M}^*) \times (\vec{T} - \vec{N}^*) + \varepsilon_N \varepsilon_M (\rho \vec{N}^*) \times (\rho \vec{M}^*) = 0. \end{aligned} \quad (41)$$

Скалярное умножение уравнения (41) сначала на $(\rho \vec{M}^*)$, а затем на $(\rho \vec{N}^*)$ приводит к двум уравнениям:

$$(\rho \vec{M}^*) (\vec{T} - \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{M}^*) = \varepsilon_N (\rho \vec{M}^*) (\rho \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{M}^*), \quad (42)$$

$$(\rho \vec{N}^*) (\vec{T} - \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{M}^*) = \varepsilon_M (\rho \vec{M}^*) (\rho \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{N}^*). \quad (43)$$

Таким образом, коэффициенты ДМ можно вычислить как отношения объемов (рис. 2):

$$\varepsilon_M = \frac{V_1}{V_2} = \frac{(\rho \vec{M}^*) (\vec{T} - \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{M}^*)}{(\rho \vec{M}^*) (\rho \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{M}^*)}, \quad (44)$$

$$\varepsilon_M = \frac{V_3}{V_4} = \frac{(\rho \vec{N}^*) (\vec{T} - \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{M}^*)}{(\rho \vec{M}^*) (\rho \vec{N}^*) \times (\vec{T} - \vec{N}^*)}. \quad (45)$$

Изложенные точные методы решения оперируют различными переменными. Однако все они связаны величиной Q_L , которая не фигурирует в последних двух методах в явном виде. Геометрически величина Q_L определяется как отношение отрезков (рис. 1):

$$Q_L = \frac{MT}{MN}, \quad (46)$$

а так как эти отрезки лежат на одной прямой, Q_L может определяться отношениями проекций этих отрезков на оси координат, что приводит к уравнениям (4).

Точно так же величину Q_L определяют отношения модулей векторов

$$Q_L = \frac{|\vec{T} - \vec{M}|}{|\vec{M} - \vec{N}|} \quad (47)$$

или проекций этих векторов на оси координат.

Частные случаи задачи ДИР

Вообще говоря, изложенные методы решения общей задачи ДИР пригодны к анализу всех элементов, состоящих из четырех и более изотопов. Однако на практике задача исследователя более проста, так как в большинстве природных элементов имеются изотопные отношения, считающиеся постоянными. Наиболее распространенным случаем изотопного анализа является анализ элемента, по крайней мере два изотопных отношения которого в образце полагаются постоянными и известными (например, стронций, кальций). Анализ таких элементов, как следует из дальнейшего, значительно упрощен.

Итак, допустим, что в анализируемом элементе заранее известны, например, отношения X_N и Y_N . Тогда, произведя изотопный анализ смеси образца с индикатором, на основании уравнений (4) и (6) можем записать:

$$\frac{X_M^*(1 + \delta_x \epsilon_M) - X_T}{X_N - X_M^*(1 + \delta_x \epsilon_M)} = \frac{Y_M^*(1 + \delta_y \epsilon_M) - Y_T}{Y_N - Y_M^*(1 + \delta_y \epsilon_M)}, \quad (48)$$

$$\frac{X_M^*(1 + \delta_x \epsilon_M) - X_T}{X_N - X_M^*(1 + \delta_x \epsilon_M)} = \frac{Z_M^*(1 + \delta_z \epsilon_M) - Z_T}{Z_N - Z_M^*(1 + \delta_z \epsilon_M)}. \quad (49)$$

Уравнение (48) позволяет вычислить ϵ_M , а следовательно, по уравнениям (6) - истинные изотопные отношения X_M , Y_M и Z_M в смеси и по уравнению (10) - количество элемента в

образце. Отношение Z_N можно определить по уравнению (49).

Постоянство отношений X_N и Y_N означает, что параметры уравнения плоскости (22), проектирующей прямую истинных составов на координатную плоскость $Z = 0$ (или XOY), являются при использовании одного индикатора постоянными и определенными. Уравнение проекции прямой фракционирования смеси на эту же плоскость имеет вид (рис. 3):

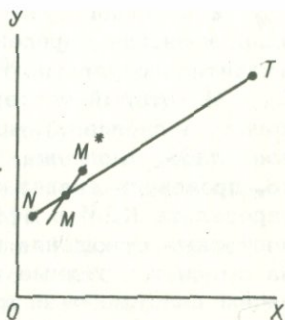


Рис. 3. Двухмерная диаграмма составов смесей индикатора с анализируемым элементом.

$$\frac{X - X_M^*}{\delta_x X_M^*} = \frac{Y - Y_M^*}{\delta_y Y_M^*} \quad (50)$$

Уравнение (22) можно для удобства переписать в форме

$$X + EY = F, \quad (51)$$

где

$$E = \frac{X_T - X_N}{Y_N - Y_T}, \quad (52)$$

$$F = \frac{X_T Y_N - X_N Y_T}{Y_N - Y_T}.$$

NT - проекция прямой истинных составов на плоскость XOY ; MM^* - проекция прямой фракционирования смеси на ту же плоскость.

Совместное решение уравнений (50) и (51) дает истинные изотопные отношения в смеси

$$X_M = \frac{X_M^* [\delta_x F - E Y_M^* (\delta_x - \delta_y)]}{\delta_x X_M^* + E \delta_y Y_M^*}, \quad (53)$$

$$Y_M = \frac{\delta_y Y_M^* F + X_M^* Y_M^* (\delta_x - \delta_y)}{\delta_x X_M^* + E \delta_y Y_M^*}. \quad (54)$$

Таким образом, метод, использующий в расчетах известные изотопные отношения образца, имеет ряд существенных преимуществ: отпадает необходимость анализа чистого образца;

его погрешности поэтому не влияют на точность определения ϵ_M и конечного результата анализа, как не влияет на нее и погрешность определения третьего изотопного отношения; значительно упрощаются вычисления.

Некоторый теоретический интерес представляет случай, когда в анализируемом природном элементе постоянно одно изотопное отношение. Если, например, известно отношение χ_M , то, произведя анализ образца, с помощью уравнений (5) можно определить КДМ в этом анализе и скорректировать остальные изотопные отношения в образце. Результаты изотопного анализа смеси и истинные изотопные отношения в образце следует затем подставить в уравнение (48) или (49) для вычисления ϵ_M и вслед за ним — истинных изотопных отношений в смеси χ_M , u_M , Z_M по уравнениям (6) и количества элемента в образце по уравнению (10).

Выбор параметров изотопного разбавления

Опыт применения метода ДИР показывает, что для успешной его работы следует правильно выбирать параметры изотопного разбавления. Под параметрами изотопного разбавления понимаются изотопный состав индикатора и отношение, в котором смешаны индикаторы и анализируемый образец. Для правильного выбора отношения в геохронометрических исследованиях приблизительно определяется содержание анализируемого элемента в образце с помощью какого-либо быстродействующего метода, например, рентгеноспектрального анализа или метода пламенной фотометрии.

Для всех вариантов метода ДИР имеются общие требования, предъявляемые к индикаторным материалам и к составам смесей, вытекающие из общих соображений. Прежде всего очевидно, что изотопные составы индикатора, образца и смеси должны возможно больше отличаться друг от друга, так как во всех уравнениях для расчетов знаменатели содержат разности изотопных отношений образца, смеси и индикатора. С точки зрения практической масс-спектрометрии важно, чтобы ионные токи, измеряемые в одном опыте, не различались по величине больше, чем на порядок.

Вместе с тем как для общего, так и для частных случаев ДИР имеются специфические требования. Так, если расчет опирается на отношения четырех изотопов, то очевидно, что лучшим будет индикатор, обогащенный двумя изотопами, которыми беден образец. Тогда все разности изотопных отношений будут достаточно велики, чтобы погрешности анализов не имели существенного значения. Например, для анализа рудного свинца

или близкого ему по составу, богатого изотопами Pb^{206} и Pb^{208} и бедного изотопами Pb^{204} и Pb^{207} , лучшим индикатором является смесь изотопов Pb^{207} и Pb^{204} , в отношении 2:1 при содержании остальных двух изотопов не более 10%. Смешивать такой индикатор с анализируемым свинцом следует в отношении приблизительно 1:1, причем чем больше в индикаторе содержание Pb^{206} и Pb^{208} , тем точнее нужно производить смешивание (Dodson, 1969; Cumming, 1973).

Если в расчете используются отношения трех изотопов, то достаточно обогащения индикатора всего одним, редким в природе изотопом. Идеальным считается индикатор из чистого редкого изотопа (Sr^{84} - для анализа стронция). Если, например, $i_T = 1$, то уравнение проекции прямой истинных составов на координатную плоскость XOY (22) обращается в

$$Y = Y_N, \quad (55)$$

что позволяет сразу вычислить КДМ в анализе смеси по уравнению

$$Y_M = Y_N = Y_M^* (1 + \delta_y \epsilon_M) \quad (56)$$

и корректировать на него другие изотопные отношения в смеси.

Когда индикатор содержит и другие изотопы, осложняется вопрос об отношении смешивания индикатора с образцом. Анализ решений (53) и (54) показывает, что при некоторых условиях их числители и знаменатели обращаются в нуль, делая тем самым решения неопределенными, а ошибку расчета бесконечно большой. Это происходит, когда

$$X_M^* = \frac{-\delta_y}{\delta_x - \delta_y} F, \quad (57)$$

$$Y_M^* = \frac{\delta_x}{\delta_x - \delta_y} \frac{F}{E}. \quad (58)$$

Смеси, для которых справедливы равенства (57) и (58), называются критическими, как и точки, соответствующие им на диаграммах составов. Впервые на существование критических смесей указал Лонг (Long, 1966).

Графически отсутствие решения в критической точке обусловлено совпадением прямой фракционирования с прямой истинных составов. Углы пересечения этих прямых около критической точки очень малы. Ошибки метода ДИР сильно возрастают

при обчете таких смесей. Разумеется, не всякий индикатор может образовать с природным элементом критическую смесь. Некоторые природные элементы, например калий, не образуют их ни с какими практически целесообразными индикаторами. Если возможен выбор, предпочтительнее пользоваться индикатором, который критических смесей не образует. Пользуясь же индикатором, образующим критическую смесь, следует, вычислив состав последней по уравнениям (57) и (58), избегать приготовления смесей, близких к ней по составу. Например, при двойном изотопном разбавлении стронция, используя индикатор, обогащенный Sr^{84} , следует избегать смесей с изотопным отношением $\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88}$, близким к 0.2388. По-видимому, добавление к индикатору распространенного изотопа для исключения критических смесей (Баирова и др., 1972) вряд ли целесообразно, поскольку, с одной стороны, их можно избежать, производя смешивание аккуратно, и, с другой стороны, добавление распространенного изотопа вызывает рост коэффициента увеличения ошибок расчета методом ДИР.

Вопрос о критических смесях, как будет показано ниже, имеет еще один немаловажный аспект. Здесь же следует добавить, что существование критических смесей не есть следствие действия каких-либо физических законов, но всецело обусловлено формой применяемых для обработки результатов уравнений.

Определение изотопного состава индикатора

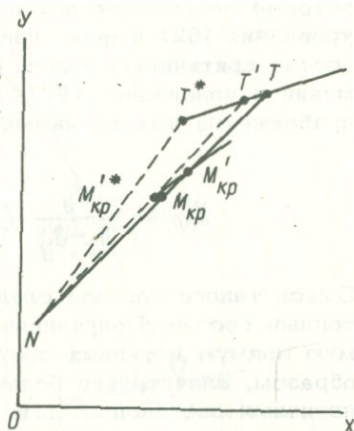
Наиболее ответственным этапом в использовании метода ДИР несомненно является определение изотопного состава индикатора, так как погрешности этого определения вызовут систематические погрешности анализов, в которых индикатор будет применен.

Эта операция может быть произведена и без помощи метода ДИР. При этом, правда, необходимо большое количество экспериментального материала: результатов измерения какого-либо известного изотопного отношения для определения среднего КДМ данного масс-спектрометра, а также и результатов изотопных анализов индикатора. Этот способ требует весьма значительных затрат труда.

Метод ДИР позволяет значительно ускорить определение изотопного состава индикатора. Процедура эта для элементов, состоящих из четырех и более изотопов, представляется тривиальной, потому что в этом случае проблема сводится к общей задаче определения количества и изотопного состава элемента в образце, если в качестве второго компонента смеси выбрать изотопный стандарт этого же элемента, сильно отли-

Рис. 4. Иллюстрация определения параметров прямой истинных составов для трехизотопных элементов с помощью критической точки.

NT - действительная прямая истинных составов; NT^* - первое приближение к ней; NT' - второе приближение; $M_{кр}$ - истинная критическая точка; $M'_{кр}$ - первое приближение к критической точке; $M'^*_{кр}$ - точка, отвечающая измеренному изотопному составу первого приближения к критической смеси.



чающийся по изотопному составу от определяемого индикатора. Под изотопным стандартом в данном случае понимается препарат элемента, изотопный состав которого полагается известным и общепринятым.

Сложнее обстоит дело с индикаторами для анализов трехизотопных элементов. Существенную помощь здесь может оказать критическая точка на диаграмме составов смесей индикатора со стандартом. Допустим, что в качестве стандарта используется препарат природного элемента с хорошо известным изотопным составом (точка $N(X_N, Y_N)$ на рис. 4), а искомым является состав индикатора (точка $T(X_T, Y_T)$). Поскольку в критической точке $M_{кр}$ прямая фракционирования совпадает с прямой истинных составов, точка, изображающая измеренный изотопный состав критической смеси, должна лежать на прямой истинных составов (Hofmann, 1971). На этом положении и основан метод определения параметров E и F прямой истинных составов (51). Последовательность действий в этом методе выглядит следующим образом.

Сначала производится изотопный анализ чистого индикатора, причем получают изотопные отношения X_T^* и Y_T^* - координаты точки T^* (рис. 4), позволяющие вычислить приближенные значения параметров прямой истинных составов (51) по уравнениям (количество штрихов указывает номер приближения):

$$E' = \frac{X_T^* - X_N}{Y_N - Y_T^*}, \quad F' = \frac{X_T^* Y_N - X_N Y_T^*}{Y_N - Y_T^*}, \quad (59)$$

которые получаются при подстановке координат точки T^* в уравнения (52) вместо координат точки T . Приближенный состав критической смеси (точка $M'_{кр}$) можно вычислить, заменив в уравнениях (57), (58) неизвестные точные параметры приближенно вычисленными:

$$X'_{кр} = -\frac{\delta_y}{\delta_x - \delta_y} E', \quad Y'_{кр} = \frac{\delta_x}{\delta_x - \delta_y} \cdot \frac{F'}{E'} \quad (60)$$

Смесь такого состава следует приготовить и измерить ее изотопный состав. Полученная точка $M^*_{кр}$ должна лечь на искомую прямую истинных составов или очень близко от нее. Таким образом, значительно более точные значения параметров прямой истинных составов E'' и F'' можно вычислить, используя координаты этой точки и изотопные отношения в стандарте

$$E'' = \frac{X_{кр}^* - X_N}{Y_N - Y_{кр}^*}, \quad F'' = \frac{X_{кр}^* Y_N - X_N Y_{кр}^*}{Y_N - Y_{кр}^*} \quad (61)$$

Одного такого цикла вычислений и измерений, как правило, оказывается достаточно. В случае необходимости, однако, можно, пользуясь полученными параметрами E'' и F'' , вычислить по уравнениям (60) более точный состав критической смеси $X''_{кр}$ и $Y''_{кр}$, приготовить ее, измерить ее изотопный состав и получить еще более точные значения параметров E''' и F''' .

Определение изотопного состава индикатора совместным решением прямой истинных составов с найденными параметрами E'' и F''

$$X + E'' Y = F'' \quad (62)$$

и уравнения прямой фракционирования индикатора

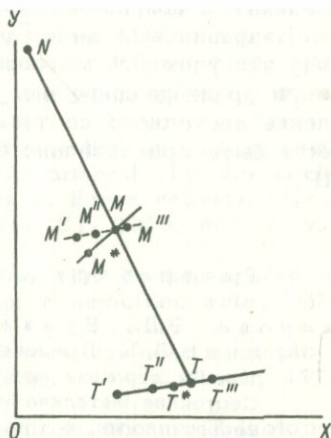
$$\frac{X - X_T^*}{\delta_x X_T^*} = \frac{Y - Y_T^*}{\delta_y Y_T^*} \quad (63)$$

чревато значительными погрешностями, возникающими в связи с тем, что угол пересечения этих прямых может оказаться весьма малым.

Следует заметить, что метод с использованием критической смеси пригоден не только для трехизотопных элементов, но и для элементов с большим числом изотопов.

Рис. 5. Иллюстрация определения изотопного состава индикатора с помощью весового отношения индикатора и стандарта в смеси.

M^*M - прямая фракционирования смеси; NT - прямая истинных составов; T^I-T^{III} - прямая фракционирования индикатора; T^* - точка, соответствующая измеренному составу индикатора; M^I-M^{III} - прямая вычисленных изотопных составов смеси.



Если критическая точка на диаграмме составов отсутствует, то для определения изотопного состава индикатора необходимо знать точное весовое отношение, в котором смешаны индикатор и стандарт (Hofmann, 1971). Этот метод иллюстрируется рисунком 5. Измерение изотопного состава индикатора дает уравнение (63) прямой его фракционирования T^*T . Затем нужно составить произвольную смесь индикатора со стандартом с известным их весовым отношением. На прямой (63) можно произвольно выбрать несколько точек (T^I , T^{II} , T^{III}) и по изотопным составам индикатора, определяемым этими точками, и по известному весовому отношению индикатора и стандарта в смеси вычислить изотопные отношения в последней. Полученные точки M^I , M^{II} , M^{III} лежат на одной прямой. Изотопный анализ смеси дает прямую ее фракционирования, которая пересекает прямую M^IM^{III} в точке, соответствующей истинному составу смеси. Прямая, проведенная через точки N и M , является прямой истинных составов и, пересекаясь с прямой фракционирования индикатора T^*T^{III} , дает истинный изотопный состав последнего.

Заключение

Описанные варианты метода ДИР при правильном их применении позволяют существенно улучшить точность масс-спектрометрического анализа таких важных для геохронометрии элементов, как стронций, свинец, уран, торий, калий, кальций и др. Теория метода относительно проста. Значительно сложнее вопрос о применимости метода в каждом конкретном случае,

связанный с вопросом выбора параметров изотопного разбавления. Неправильный выбор этих параметров может привести к тому, что учет ДМ методом ДИР вызовет большие ошибки, нежели пренебрежение ею. Особое значение имеет точное определение изотопного состава применяемого индикатора, которое может быть сравнительно быстро проделано с помощью метода ДИР.

Л и т е р а т у р а

- Баирова, Э.Д., Буякайте М.И., Гольцман Ю.В., Шанин Л.Л. Применение двойного трасера Sr^{84} - Sr^{88} при определении стронция методом изотопного разбавления. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии, в том числе новейших геологических образований. М., 1972, с. 36-37.
- Бродский А.И. Химия изотопов. М., 1952, 352 с.
- Горохов И.М., Кутявин Э.П. Фракционирование изотопов при определении изотопного состава стронция и рубидия в эталонных образцах. - В кн.: Чистые вещества и технические средства эталонирования аналитических приборов. Тезисы докладов. Л., 1973, с. 52-53.
- Горохов И.М., Мельников Н.Н. Оценка дискриминационных эффектов при количественном масс-спектрометрическом анализе твердых образцов с помощью метода двойного изотопного разбавления. - В кн.: Чистые вещества и технические средства эталонирования аналитических приборов. Тезисы докладов. Л., 1973, с. 54-55.
- Boelrijk N.I.A.M. A general formula for "double" isotope dilution analysis. - Chem. Geol., 1968, v. 3, N 4, p. 223-225.
- Compston W., Oversby V.M. Lead isotopic analysis using a double spike. - J. Geophys. Res., 1969, v. 74, N 17, p. 4338-4348.
- Cumming G.L. Propagation of experimental errors in lead isotope ratio measurements using the double spike method. - Chem. Geol., 1973, v. 11, N 3, p. 157-165.
- Dallwitz M.J. Fractionation corrections in lead isotopic analysis. - Chem. Geol., 1970, v. 6, N 4, p. 311-314.
- Dietz L.A., Pachucki C.F., Land G.A. Internal standart technique for precise isotopic abundance measurements in thermal ionization mass spectrometry. - Analyt. Chem., 1962, v. 34, N 6, p. 709-710.
- Dietz L.A., Pachucki C.F., Land G.A. Half lives of Cs^{137} and Cs^{134} as measured by mass spectrometry. - Analyt. Chem., 1963, v. 35, N 7, p. 797-799.

- Dodson M.H. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique. Part 1. General first order algebraic solutions. - J. Sci. Instrum., 1963, v. 40, N 3, p. 289-295.
- Dodson M.H. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique. Part 2. Error relationships. - J. Sci. Instrum. (J. of Physics E), 1969, ser. 2, v. 2, p. 490-498.
- Dodson M.H. Simplified equations for double-spiked isotopic analysis. - Geochim. et cosmochim. acta, 1970, v. 34, № 11. p. 1241-1244.
- Gale N.H. A solution in closed form for lead isotopic analysis using a double spike. - Chem. Geol., 1970, v. 6, N 4, p. 304-310.
- Hofmann A. Eractionation corrections for mixed-isotope spikes of strontium, potassium, lead. Earth Plan. - Sci. Lett., 1971, v. 10, N 4, p. 397-403.
- Krough T.E. Strontium Isotopic Variation and Whole Rock Isochron Studies in the Grenville Province of Ontario. - Ann. Progr. Rept., N 12, M.I.T., 1964, p. 73-124.
- Long L.E. Isotope dilution analysis of common and radiogenic strontium using Sr^{84} enriched spike. - Earth Plan. Sci. Lett., 1966, v. 1, N 5, p. 289-292.
- Russell R.D. The systematics of double spiking. - J. Geophys. Res., 1971, v. 76, N 20, p. 4949-4955.
- Webster R.K. Mass spectrometric isotope dilution analysis. - In: Methods in geochemistry. N.Y., 1960, p. 202-246.

Ю.А.Шуколюков, Г.Ш.Ашкинадзе,
А.Н.Комаров

НЕЙТРОННО-ИНДУКЦИОННЫЙ КСЕНОНОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА МИНЕРАЛОВ

Природный изотоп U^{238} , содержащийся в обычном уране в количестве 99.2379%, обладает способностью к спонтанному делению (Петржак, Флеров, 1940; Шуколюков, 1970). В 1947 г. В.Г.Хлопин и Э.К.Герлинг (Хлопин и др., 1947) предложили использовать такое деление для измерения геологического времени.

Накопление радиогенного ксенона в минералах при спонтанном делении урана

Возраст минерала t может быть рассчитан по формуле

$$t = \frac{1}{\lambda_{\alpha}} \ln \left(\frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_s y_{Xe_s}} \frac{Xe_s}{U^{238}} + 1 \right), \quad (1)$$

где λ_{α} - константа скорости α -распада U^{238} , λ_s - константа скорости спонтанного деления U^{238} , y_{Xe_s} - выход ксенона при спонтанном делении, Xe_s и U^{238} - концентрации ксенона и урана соответственно.

Величина константы скорости α -распада U^{238} определена с большой точностью, и ее современное значение равно $0.1537 \cdot 10^{-9}$ год $^{-1}$. Величина константы скорости спонтанного деления U^{238} , найденная различными методами, варьирует от $5.3 \cdot 10^{-17}$ до $10.7 \cdot 10^{-17}$ год $^{-1}$, и пока невозможно отдать предпочтение одному какому-то значению.

Вычисляя возраст по формуле (1), необходимо знать, помимо константы скорости λ_s , выход изотопов ксенона при спонтанном делении - y_{Xe_s} . Альтернативное решение проблемы - знание не λ_s и y_{Xe_s} в отдельности, а знание их произведения $y_{Xe_s} \lambda_s$. Это произведение можно рассматривать как „парциальную константу“ скорости такого деления, когда в качестве осколков возникают атомные ядра ксенона. Величина $y_{Xe_s} \lambda_s$, определенная геохимическим методом (Шуколюков, 1960), равна $1.411 \cdot 10^{-17}$ год $^{-1}$.

Для расчетов возраста по формуле (1), помимо ядерных кон-

Т а б л и ц а 1

Изотопный состав ($\text{Xe}^i / \text{Xe}^{131}$) ксенона различного происхождения

Тип деления	Массовое число (i)									Выход Xe при делении, %
	136	134	132	131	130	129	128	126	124	
U^{238} , спонтанное де- ление U^{235} + тепловые нейтроны в ядерном реакторе	12.17	10.05	7.05	1.00	-	0.024	-	-	-	19.5
U^{235} + тепловые нейтроны в минералах	2.185	2.692	1.498	1.00	-	-	-	-	-	22.8
U^{238} + нейтроны сп.д. [*]	2.185	2.692	1.498	1.00	-	0.31	-	-	-	23.7
Th^{232} + нейтроны сп.д.	1.84	2.06	1.47	1.00	-	-	-	-	-	20.4
	3.49	3.33	1.77	1.00	-	-	-	-	-	15.5
Атмосфера	0.418	0.492	1.270	1.00	0.193	1.248	0.0806	0.0042	0.00456	-

* По данным Ю.А.Зысина и др. (1963).

стант, необходимо знать содержание радиогенного ксенона в минерале.

Изотопный состав радиогенного Хе существенно отличается от изотопного состава атмосферного, а также от изотопного состава Хе, образующегося при различных процессах деления других ядер (табл. 1).

Продукты спонтанного деления U^{238} не содержат изотопов Хе¹³⁰, Хе¹²⁸, Хе¹²⁶, Хе¹²⁴ ввиду того, что эти изотопы „экранированы“ соответствующими изотопами более легких элементов. Вероятность непосредственного образования указанных изотопов при спонтанном делении U^{238} пренебрежимо мала из-за резкого спада кривой выходов осколков при массовом числе менее 131. Следовательно, присутствие в ксеноне, выделенном из уранового минерала, изотопов Хе¹³⁰, Хе¹²⁸, Хе¹²⁶, Хе¹²⁴ указывает на примесь атмосферного Хе в пробе газа. Поправку на атмосферный Хе рационально вносить по концентрации Хе¹³⁰, учитывая данные табл. 1 по изотопному составу ксенона.

Известно, однако, что в некоторых природных ядерных реакциях может образоваться изотоп Хе¹³⁰. Наибольшее количество Хе¹³⁰ накапливается в минералах, содержащих теллур, в ходе 2β -распада Те¹³⁰. Однако скорость такого процесса пренебрежимо мала в урановых минералах: $\approx 10^{-20}$ см³ (г·Те)⁻¹ (г·У).

Помимо спонтанного деления U^{238} , источник изотопов ксенона в минералах – нейтронно-индуцированное деление изотопа U^{235} (в природной смеси изотопов содержание последнего 0,7204%). Изотопный состав ксенона – продукта этого ядерного процесса – существенно отличается от изотопного состава Хе, образующегося при спонтанном делении U^{238} (табл. 1). Это позволяет рассчитывать долю компонента нейтронно-индуцированного деления (n) в Хе, если в газе из минерала присутствуют три составляющие: Хе спонтанного деления U^{238} , нейтронно-индуцированного деления U^{235} и Хе атмосферного происхождения. Предварительно вносится поправка на последний компонент. Далее вычисляют долю n :

$$n_i = \frac{X_{e_s}^i - X_{e_n}^i}{X_{e_s}^i - X_{e_n}^i}, \quad (2)$$

где $X_{e_i}^i$ – относительная концентрация в ксеноне i -того изотопа. Расчет показывает, что ошибка минимальна при вычислении n по концентрации изотопов Хе¹³¹ и Хе¹³⁶.

Доля Хе индуцированного деления U^{235} медленными нейтронами (n) меняется от образца к образцу в зависимости от его химического состава. Меньше всего эта доля в минера-

лах с максимальным содержанием поглотителей нейтронов редкоземельных элементов (TR), например в монацитах, где $TR/U \approx 10$, $\eta \approx 0.03$, в титано-танталониобатах (самарскит, эшинит, эвксенит, хлопинит, колумбит и т.п.) при $TR/U \approx 1$, $\eta \approx 0.10$. В уранинитах и настуранах $TR/U \approx 0.01$ и $\eta \approx 0.14$, нередко достигая 0.25–0.30 (Шуколюков, 1970). В отдельных, крайне маловероятных, случаях в месторождении урана может произойти цепной ядерный процесс деления, подобный тому, что идет в ядерных реакторах. Для этого необходимы условия: низкая концентрация редкоземельных элементов, высокая концентрация урана, а также углеродсодержащих веществ и воды (замедлителей нейтронов), большие размеры и возраст рудных тел. До сих пор среди многих десятков месторождений урана удалось наблюдать следы цепной ядерной реакции деления лишь в одном: в месторождении Окло в Габоне (Neully et al., 1972).

В минералах этого месторождения обнаружено значительное количество Xe – продукта нейтронно-индуцированного деления U^{235} (Baudin et al., 1975).

Некоторое количество Xe в минералах продуцируется при делении ядер U^{238} и Th^{232} под действием быстрых нейтронов (Young, Thode, 1960). Эти нейтроны образуются как при реакциях (α, n) на легких ядрах, так и при делении тяжелых ядер. Сечение деления U^{238} имеет порог при энергии нейтронов около 1 МэВ. В области энергии нейтронов от 1.5 до 7 МэВ сечение деления мало зависит от энергии и остается близким 0,5 барн. Сечение деления Th^{232} в интервале энергии нейтронов от 1.5 до 10 МэВ меняется от 0.07 до 0,5 барна. Сопоставление этих величин с сечением деления U^{235} на тепловых нейтронах (590 барн) показывает, что если и происходит деление на быстрых нейтронах в минералах, то оно не играет существенной роли. Действительно, экспериментальные данные подтверждают такой вывод: наибольшее содержание ксенона – продукта деления на быстрых нейтронах в настурани – не превышает 6%, а в большинстве случаев менее 2% от содержания радиогенного ксенона (Young, Thode, 1960).

Вероятность деления ядер U и Th γ -квантами, космическими мезонами и α -частицами много меньше вероятности деления ^{235}U медленными нейтронами. Поэтому такими процессами образования Xe в урановых минералах можно пренебречь (Шуколюков, 1970).

Спонтанное деление Th^{232} и U^{235} также не играет роли при накоплении Xe в минералах. Первый из этих изотопов имеет крайне большой период полураспада ($> 10^{22}$ лет). Относительная распространенность второго слишком мала.

Таким образом, Xe, выделенный из урановых минералов, обычно состоит не более чем из четырех компонентов: 1) атмо-

сферного ксенона, 2) ксенона спонтанного деления U^{238} , 3) ксенона индуцированного деления U^{235} на медленных нейтронах, 4) ксенона - продукта деления U^{238} и Th^{232} на быстрых нейтронах.

Как правило, последним компонентом можно пренебречь. Долю каждого из оставшихся трех компонентов рассчитывают, пользуясь данными, приведенными в табл. 1, и формулой (2).

Количество радиогенного ксенона в минерале может быть определено методом изотопного разбавления с использованием Xe в качестве индикатора. Количество 10^{-8} - 10^{-9} см³ радиогенного Xe удалось измерить с погрешностью определения ± 4 -5% (Шуколюков, 1970).

В настоящей работе излагается новый метод определения возраста урансодержащих минералов по радиогенному Xe . Метод позволяет полностью исключить случайные погрешности измерения абсолютных количеств Xe и U , а также случайную и систематическую погрешности определения ядерных констант

$$\lambda_s \text{ и } y_{Xe_s}.$$

Теория нового метода

В минерале возраста t содержание ксенона, образовавшегося при спонтанном делении U^{238} , обозначим Xe_s , а при делении U^{235} под действием медленных нейтронов в течение времени существования минерала - Xe_n . Минерал облучают в ядерном реакторе интегральным потоком тепловых нейтронов Φ . При делении U^{235} в ядерном реакторе также образуется Xe , но несколько иного изотопного состава, чем в природе (табл.1). Обозначим этот компонент Xe_{nr} . Тогда относительное содержание i -того изотопа в искусственно облученном минерале

$$Xe^i = Xe_s^i + Xe_{nr}^i + Xe_n^i. \quad (3)$$

Учитывая, что

$$Xe_n^i = Xe_n^q \left(i \frac{Xe_n^i}{Xe_n^q} \right), \quad (4)$$

где Xe_n^q - изотоп, образующийся только в природном нейтронно-индуцированном делении, получаем

$$Xe^i - Xe_n^q \left(\frac{Xe_n^i}{Xe_n^q} \right) = Xe_{nr}^i \left(\frac{Xe_s^i}{Xe_{nr}^i} + 1 \right). \quad (5)$$

И далее:

$$\text{Xe}^i \left(1 - \frac{\text{Xe}_n^q}{\text{Xe}^i} \cdot \frac{\text{Xe}_n^i}{\text{Xe}_n^q} \right) = \text{Xe}_{nr}^i \left(\frac{\text{Xe}_s^i}{\text{Xe}_{nr}^i} + 1 \right). \quad (6)$$

Аналогичным образом выводится формула для j -того изотопа:

$$\text{Xe}^j \left(1 - \frac{\text{Xe}_n^q}{\text{Xe}^j} \cdot \frac{\text{Xe}_n^j}{\text{Xe}_n^q} \right) = \text{Xe}_{nr}^j \left(\frac{\text{Xe}_s^j}{\text{Xe}_{nr}^j} + 1 \right). \quad (7)$$

Учитывая, что $\text{Xe}_s^j = \text{Xe}_s^i \left(\frac{\text{Xe}_s^j}{\text{Xe}_s^i} \right)$ и $\text{Xe}_n^j = \text{Xe}_n^i \left(\frac{\text{Xe}_n^j}{\text{Xe}_n^i} \right)$, из

формул (6 и 7) находим

$$\frac{\text{Xe}^i}{\text{Xe}^j} \cdot \frac{1 - \frac{\text{Xe}_n^q}{\text{Xe}^i} \cdot \frac{\text{Xe}_n^i}{\text{Xe}_n^q}}{1 - \frac{\text{Xe}_n^q}{\text{Xe}^j} \cdot \frac{\text{Xe}_n^j}{\text{Xe}_n^q}} = \frac{\text{Xe}_{nr}^i}{\text{Xe}_{nr}^j} \cdot \frac{\frac{\text{Xe}_s^i}{\text{Xe}_{nr}^i} + 1}{\frac{\text{Xe}_s^i}{\text{Xe}_{nr}^i} \cdot \frac{\text{Xe}_s^j}{\text{Xe}_s^i} \cdot \frac{\text{Xe}_{nr}^i}{\text{Xe}_{nr}^j} + 1}. \quad (8)$$

Эта формула позволяет рассчитать соотношение компонента спонтанного (Xe_s^i) и нейтронно-индуцированного деления в реакторе (Xe_{nr}^i):

$$\frac{\text{Xe}_s^i}{\text{Xe}_{nr}^i} = \frac{1 - \frac{\text{Xe}_{nr}^j}{\text{Xe}_{nr}^i} \cdot \frac{\text{Xe}^i}{\text{Xe}^j} \cdot \frac{1 - \frac{\text{Xe}_n^q}{\text{Xe}^i} \cdot \frac{\text{Xe}_n^i}{\text{Xe}_n^q}}{1 - \frac{\text{Xe}_n^q}{\text{Xe}^j} \cdot \frac{\text{Xe}_n^j}{\text{Xe}_n^q}}}{\frac{\text{Xe}_s^j}{\text{Xe}_s^i} \cdot \frac{\text{Xe}^i}{\text{Xe}^j} \cdot \frac{1 - \frac{\text{Xe}_n^q}{\text{Xe}^i} \cdot \frac{\text{Xe}_n^i}{\text{Xe}_n^q}}{1 - \frac{\text{Xe}_n^q}{\text{Xe}^j} \cdot \frac{\text{Xe}_n^j}{\text{Xe}_n^q}} - 1}. \quad (9)$$

В качестве Xe_n^q необходимо использовать концентрацию Xe^{129} , содержащегося в минерале. Действительно, при облучении в искусственных условиях в ядерном реакторе не накапливается сколько-нибудь заметного количества Xe^{129} , так как он „экранирован“ долгоживущим изотопом ^{129}I (период полурас-

пада $[^{129}\text{I} \text{ } 17 \cdot 10^6 \text{ лет})$. За время эксперимента $[^{129}\text{I}$ не успева-
ет превратиться в Xe^{129} . Иное дело - в природных условиях:
при возрасте минерала более $100 \cdot 10^6$ лет не меньше 95% $[^{129}\text{I}$
превращается в Xe^{129} .

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

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 нейт-
ронно-индуцированного деления U^{235} подавлен. Концентрация
соответствующих изотопов, включая Xe^{129} , пренебрежимо мала.
Поэтому формулу можно упростить:

$$\frac{\text{Xe}_s^i}{\text{Xe}_{nr}^i} = \frac{\frac{\text{Xe}^j}{\text{Xe}^i} - \frac{\text{Xe}_{nr}^j}{\text{Xe}_{nr}^i}}{\frac{\text{Xe}_s^j}{\text{Xe}_s^i} - \frac{\text{Xe}^j}{\text{Xe}^i}} \quad (10)$$

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

$$\text{Xe}_s^i = \text{U}^{238} y_{\text{Xe}_s^i} \frac{\lambda_s}{\lambda_\alpha} (e^{\lambda_\alpha t} - 1) \quad , \quad a \quad (11)$$

концентрация i -того изотопа, продукта нейтронно-индуциро-
ванного деления U^{235} в ядерном реакторе,

$$\text{Xe}_{nr}^i = \Phi \sigma_{235} y_{\text{Xe}_{nr}^i} \text{U}^{235} \quad , \quad (12)$$

где Φ - интегральный поток нейтронов, σ_{235} - поперечное
сечение реакции деления U^{235} .

Следовательно,

$$\frac{\text{Xe}_s^i}{\text{Xe}_{nr}^i} = 137.8 \frac{y_{\text{Xe}_s^i}}{\Phi y_{\text{Xe}_{nr}^i}} \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_\alpha \sigma_{235}} (e^{\lambda_\alpha t} - 1) \quad . \quad (13)$$

Таким образом, для расчетного возраста минерала t не-
обходимо экспериментально определить только поток нейтронов
 Φ и изотопные отношения $\frac{\text{Xe}_s^i}{\text{Xe}^j}$ и $\frac{\text{Xe}_{nr}^j}{\text{Xe}^i}$ в минерале. Тогда

$$t = \frac{1}{\lambda_{\alpha}} \ln \left(\frac{\chi_{e_s}^i}{\chi_{e_{nr}}^i} \cdot \frac{\Phi y_{\chi_{e_{nr}}^i} \lambda_{\alpha} \sigma_{235}}{137.8 y_{\chi_{e_s}^i} \lambda_s} + 1 \right). \quad (14)$$

Знать же абсолютные концентрации U и χ_e 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 χ_e 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

$$\left(\frac{\chi_{e_s}^i}{\chi_{e_{nr}}^i} \right)_{\text{эталон}} = 137.8 \frac{y_{\chi_{e_s}^i}}{y_{\chi_{e_{nr}}^i}} \frac{\lambda_s}{\lambda_{\alpha} \sigma_{235}} \cdot (e^{\lambda_{\alpha} t_{\text{эталон}}} - 1). \quad (15)$$

Используя формулы (14 и 15), получим

$$t = \frac{1}{\lambda_{\alpha}} \ln \left[1 + (e^{\lambda_{\alpha} t_{\text{эталон}}} - 1) \frac{\chi_{e_s}^i}{\chi_{e_{nr}}^i} \cdot \left(\frac{\chi_{e_{nr}}^i}{\chi_{e_s}^i} \right)_{\text{эталон}} \right]. \quad (16)$$

Из формулы 16 видно, что в расчет не вошли не только абсолютные концентрации U и χ_e , но и поток нейтронов Φ . Не используются и ядерные константы $y_{\chi_e^i}$ 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.

Экспериментальная проверка метода

Исследованы четыре образца урановых минералов - два настурана (настуран-1 и настуран-2) из месторождений Средней Азии палеозойского возраста и два 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 улаковывали в алюминиевую фольгу и помещали в кварцевую трубку. Вместе с исследуемыми пробами 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 микроюри.

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

Вычисление потока нейтронов проводили по формуле

$$\Phi = \frac{C \cdot 137,8}{A \cdot \sigma_{235} \epsilon}, \quad (17)$$

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

Т а б л и ц а 2

Результаты определения нейтронного потока с помощью детекторов треков осколков деления

№ детектора	Сосчитанные треки на детекторе (за вычетом фона)	Количество нанесенного U, $\times 10^{-11}$ г/г	Поток нейтронов, $\times 10^{16}$ н/см ²
17	1915	2,658	0,712
18	2458	2,933	0,828
19	1321	1,512	0,863

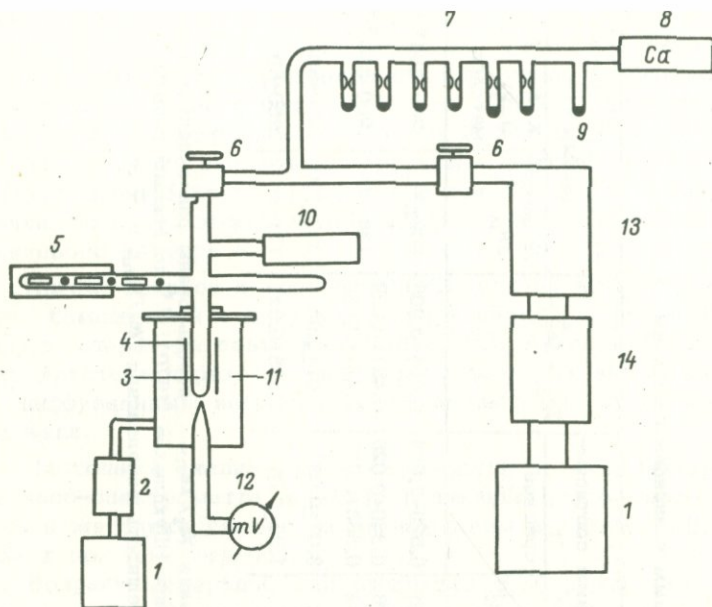


Рис. 1. Схема установки для выделения Xe из минералов.

1 - форвакуумные масляные насосы; 2 - масляный диффузионный насос; 3 - кварцевая трубка для отжига минералов; 4 - молибденовый нагреватель; 5 - прогреваемая трубка с пробами; 6 - высоковакуумные сильфонные вентили; 7 - трубка с активированным углем; 8 - геттер-металлический кальций; 9 - ампулы с активированным углем; 10 - геттер-металлический титан; 11 - вакуумная печь; 12 - термопара; 13 - высоковакуумная ловушка; 14 - ртутный диффузионный насос.

Среднее значение потока нейтронов оказалось равным $(0.801 \pm 0.059) \cdot 10^{16}$ н/см². Для выделения ксенона использована вакуумная установка, схема которой изображена на рис. 1.

В течение нескольких часов установку тренировали с прогревом кварцевой трубки 3 до 1400°C. Пробы облученных минералов (30-60 мг), завернутые в алюминиевую фольгу, при этом находились в трубке 5.

После проведения „холостых опытов“ (не более $5 \cdot 10^{-12}$ см³ ксенона атмосферного изотопного состава) пробы с помощью

Т а б л и ц а 3

Возраст минералов, определенный нейтронно-индукционным ксеноновым методом

Образец	Xe^{136}/Xe^{131}	Xe^{134}/Xe^{131}	Xe^{132}/Xe^{131}	Xe^{129}/Xe^{131}	Xe_s/Xe_{nr+n} по изотопным соотношениям				Xe_s/Xe_{nr}^*	Возраст, $\times 10^6$ лет, по данным ***	
					Xe^{136}/Xe^{131}	Xe^{134}/Xe^{131}	Xe^{132}/Xe^{131}	среднее		Xe мето- да	K-Ar и U-Pb методов
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	2.95	3.33	2.00	0.17	0.343	0.391	0.406	0.380 ± 0.025	0.457 ± 0.029	236 ± 30	200-350**
То же	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

* При внесении поправки в Xe_s/Xe_{nr+n} для получения Xe_s/Xe_{nr} использованы ранее полученные данные о доле Xe_n в ксеноне из соответствующих минералов (Шуколюков, 1970); ** по данным работы Н.И.Полевой и др. (1972); *** Погрешность включает погрешность определения Xe_s/Xe_{nr} и Φ .

магнита и железных толкателей одна за другой сбрасывались в печь. Производилось последовательное выделение газов из каждой из них. Предварительная очистка газов осуществлялась с помощью титанового геттера 11 при 1050°C. Далее газы сорбировались на активированный уголь 9. Оставшийся не адсорбированным гелий выкачивался ртутным диффузионным насосом 14. После десорбции газов с угля 9 при 170–200°C газы повторно очищались от химически деятельных компонентов с помощью кальциевого геттера 8.

Аргон, криптон и ксенон сорбировали на активированный уголь, помещенный в одну из ампул гребенки 7, при -196°C. Затем температура повышалась до -78°C. Аргон и большая часть криптона переходили в газовую фазу. Их выкачивали ртутным диффузионным насосом 14, после чего ампулу с ксеноном отпайвали.

Изотопный анализ ксенона проводили на модернизированном масс-спектрометре МИ-1305. Описание этого масс-спектрометра и методики измерений на нем даны в работе Г.Ш.Ашкинадзе и др. (см. стр. 60).

Возраст минералов был рассчитан по формуле (14). Как видно из табл. 3, для двух полеозойских образцов полученные значения возраста согласуются с результатами более ранних определений K-Ar и изотопным U-Th-Pb- методами (рис. 2) (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/Xe_{nr} , оказался значительно меньше действительного (табл. 4). Часть радиогенного ксенона была потеряна минералами вследствие нахождения атомов ксенона в нарушенной зоне кристаллической структуры (Морозова, Ашкинадзе, 1970).

В уранинитах и настуранах ранее было обнаружено несколько энергетических положений (рис. 3) радиогенного Xe (Ашкинадзе, 1970). При нагревании до 400°C в вакууме эти минералы теряют 6–10% Xe. Остающийся Xe находится в структуре минералов в двух энергетических положениях. Максимум выделения Xe из первого положения приходится на 600–900°C, из второго – на 1100–1200°C. Соответствующие значения энергии активации – 30–60 ккал./моль и 40–80 ккал./моль (табл. 4).

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 низкоэнергетичес-

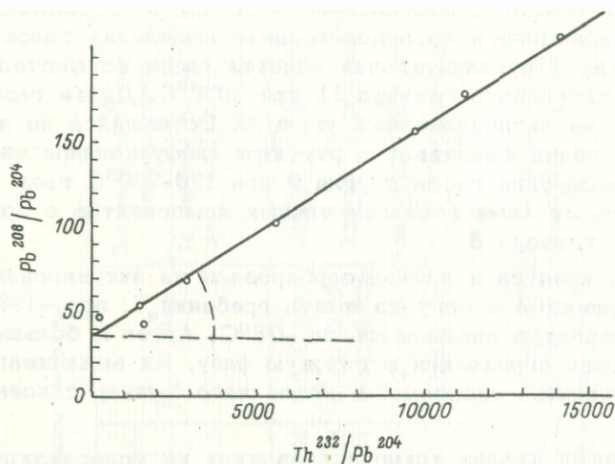


Рис. 2. Изохрона для цирконов, ортитов, гадолинита по данным работы Г.В.Авдзейко и др. (1966).

$$t = \frac{1}{\lambda_{\alpha}} \ln(1 + t_0 \beta) = 290 \cdot 10^6 \text{ лет.}$$

Т а б л и ц а 4

Миграционные параметры ксенона в исследованных минералах

Образец	200-400°C		600-900°C		1000°C	
	E, ккал./моль	доля газа, %	E, ккал./моль	доля газа, %	E, ккал./моль	доля газа, %
Настуран-1	12,5±3.7	7	28±8	32	43±13	61
Уранинит-1	14,7±4.4	6	42±13	41	66±20	53
Уранинит-2	13,5±4.0	8	55±16	25	75±22	67

ком состоянии в кристаллической структуре (предполагается при этом, что миграционные параметры χ_{e_s} и χ_{e_n} одинаковы). Этому низкоэнергетическому состоянию соответствует нарушенная часть кристаллической структуры минерала. При облучении минерала в ядерном реакторе ксенон (χ_{e_n}) образуется как в ненарушенной, так и в нарушенной зоне.

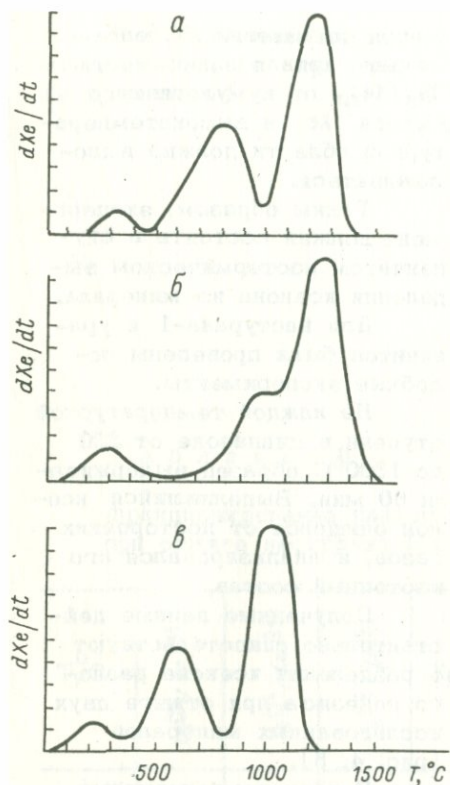


Рис. 3. Кинетика выделения Xe из минералов.

а - уранинит-1; б - уранинит-2; в - настуран-1.

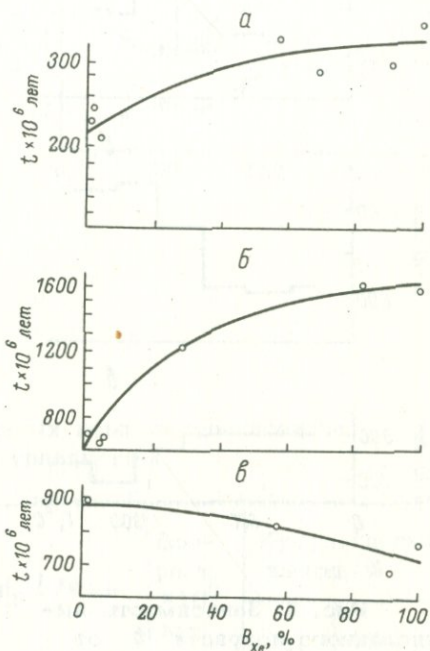


Рис. 4. Зависимость численного возраста t от кумулятивного выхода Xe спонтанного деления (B_{Xe}).

а - настуран-1; б - уранинит-1; в - уранинит-2.

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 Xe из ненарушенной части структуры минерала с таким соотношением $Xe_s / (Xe_n + Xe_{nr})$, которое отвечает истинному значению спонтанной и индуцированной компоненты. Можно ожидать, что при наличии нескольких высокотемпературных фракций соотношение спонтанного и индуцированного ксенона в них ока-

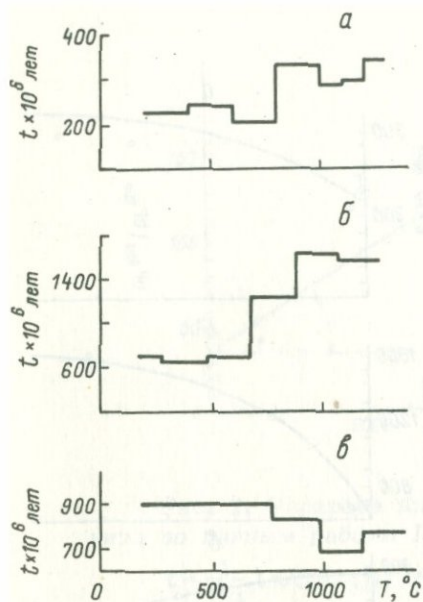


Рис. 5. Зависимость численного возраста t от температуры отжига.

а - настурани-1; б - уранинит-1; в - уранинит-2.

фракции возраст (рис. 4, а). Возраст настурани-1 можно принять равным 320 ± 20 млн лет. Это значение находится в согласии с данными других методов.

Еще более резко эффект фракционирования компонент Хе проявлен в образце уранинита-1. Наблюдается значительное изменение величин $\text{Xe}^{136}/\text{Xe}^{131}$, $\text{Xe}^{134}/\text{Xe}^{131}$ и $\text{Xe}^{132}/\text{Xe}^{131}$ при переходе от низкотемпературных к высокотемпературным фракциям (рис. 6). Это означает, что соотношение $\text{Xe}_s/\text{Xe}_{nr}$

будет одинаковым. Следовательно, кривая зависимости $\text{Xe}_s/\text{Xe}_{nr}$ от кумулятивного выхода Хе в высокотемпературной области должна выполняться.

Таким образом, эксперимент должен состоять в ступенчатом изотермическом выделении ксенона из минерала.

Для настурани-1 и уранинитов были проведены подобные эксперименты.

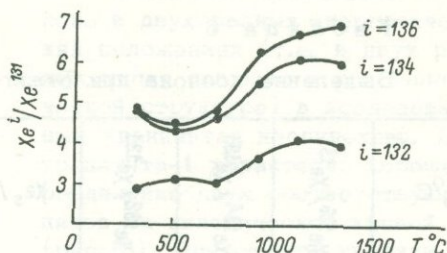
На каждой температурной ступени в диапазоне от 300 до 1300°C образец выдерживали 60 мин. Выделившийся ксенон очищался от посторонних газов, и анализировался его изотопный состав.

Полученные данные действительно свидетельствуют о разделении ксенона разного генезиса при отжиге двух исследованных минералов (рис. 4, 5).

В низкотемпературных фракциях газов, выделяющихся из настурани-1, содержание Хе спонтанного деления меньше, чем в высокотемпературных фракциях (табл. 5, рис. 4, а).

Соотношение Xe_s к Xe_{nr} увеличивается по мере нагревания образца. Соответственно изменяется и рассчитанный для каждой температурной

Рис. 6. Фракционирование изотопов Xe при отжиге уранинита-1.



Т а б л и ц а 5

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

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

Таблица 6

Выделение ксенона при отжиге уранинита-2

T, °C	Xe ¹³⁶ / Xe ¹³¹	Xe ¹³⁴ / Xe ¹³¹	Xe ¹³² / Xe ¹³¹	Xe _S / Xe _{nr}	Возраст, x10 ⁶ лет	Кумулятивный выход, %	
						Xe _S	X _{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	683	90.9	89.6
1400	4.82	4.46	2.87	1.61±0.08	771	100	100

Таблица 7

Сравнение коэффициентов сохранности (C) 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

и вычисленный возраст для уранинита-1 сильно зависят от температуры выделения Xe (табл. 5, рис. 4, б): чем выше температура выделения Xe, тем больше возраст. Однако выполаживание кривой зависимости возраста от кумулятивного выхода все же не приводит к получению действительного возраста уранинита 1950·10⁶ лет. Пологий участок кривой соответствует ≈1600·10⁶ лет (рис. 4, б, 5, б).

Обращает на себя внимание разница в поведении Xe при отжиге уранинита-1 и уранинита-2. В отличие от уранинита-1 в уранините-2 не наблюдается подобного закономерного фракционирования радиогенных компонент (рис. 4, в, табл. 6).

Вычисленные значения возраста даже для высокотемпературных фракций гораздо меньше действительного возраста минерала.

По-видимому, решающим фактором оказывается степень нарушенности кристаллической структуры. Образец уранинита-2 „МФ” более разрушен. Это отражается прежде всего на сохранности радиогенных газов (табл. 7).

Определение возраста U-Pb изотопным методом

Образец	U, %	Pb, %	Изотопный состав свинца				Вычисленный возраст, млн лет			
			Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸	Pb ²⁰⁶ /U	Pb ²⁰⁶ /U ²³⁸	Pb ²⁰⁷ /U ²³⁵	Pb ²⁰⁷ /Pb ²⁰⁶
Уранинит-1	59.0±0.4	18.6±0.3	≤0.01	100	12.26	1.35	1850	1820	1950	2100
Уранинит-2	64.1±0.5	14.4±0.3	≤0.01	100	11.34	0.29	1400	1300	1550	1960

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. 3). При отжиге уранинита-2 пик, отвечающий второму энергетическому положению, выражен гораздо слабее и количество Xe в этом энергетическом положении гораздо меньше, чем в третьем (высокотемпературном) положении, по сравнению с уранинитом-1 (табл. 4).

Наконец, большая дискордантность U-Pb возрастных значений, свидетельствующая о большей нарушенности кристаллической структуры, наблюдается также в уранините-2 (табл. 8). 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% He, 67% Kr, 30% Xe 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 (фосфатов, танталониобатов, силикатов, содержащих уран) даст вполне удовлетворительные результаты. 45

Л и т е р а т у р а

- Авдзейко Г.В., Атрашенюк Л.Я., Крылов А.Я., Кутенец В.А., Мушкин И.В., Тарасенко А.Т. Абсолютный возраст порфировидных гранитов Гиссарского хребта (Южный Тянь-Шань). - Изв. АН СССР, сер. геол., 1966, № 10.
- Ашкинадзе Г.Ш. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Л., 1970.
- Зысин Ю.А., Лбов А.А., Сельченков Л.И. Выходы продуктов деления и их распределение по массам. М., 1963.
- Каталог определений возраста горных пород СССР радиологическими методами. Средняя Азия. Научн. ред. Н.И.Полевая, Е.А. Худобина. Л., 1972.
- Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов благородных газов в минералах. Л., 1970.
- Петржак К.А., Флеров Г.Н. Журн. эксп. и теор. физ., 1940, № 10, с. 1013.
- Шуколюков Ю.А. Деление ядер урана в природе. М., 1970.
- Хлопин В.Г., Герлинг Э.К., Барановская Н.В. О нахождении в природе некоторых устойчивых продуктов самопроизвольного деления урана. - Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1947, № 6, с. 597.
- Baudin G., Blain C., Hagemann R., Kremer M., Lucas M., Merlivat L., Molina R., Nief G., Post-Marechal F., Renaud F., Roth E. Analyse du Kr et du Xe de Fission presents dans l'échantillon de Mineral D'Oklo KN50-3548. Preprint. - Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Paris, 1975, 10 p.
- Nenilly M., Bussac J., Frejacques C., Nief G., Vendryes G., Yvon J. Sur l'existence dans un passé reculé d'une réaction en chaîne naturelle de fissions, dans le gisement d'uranium d'Oklo (Gabor). - Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1972, t. 275, Ser. D, N 17, p. 1847.
- Young B.G., Thode H.G. Absolute yields of the Xe and Kr isotopes in U^{238} spontaneous fission, - Canad. Journ. Phys., 1960, N 38, p. 1.

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КАЛЬЦИЯ

Кальций, один из наиболее распространенных элементов в земной коре, имеет шесть изотопов (табл. 1). Относительная разность между массовыми числами наиболее легкого и самого тяжелого изотопов у кальция больше, чем у других элементов, за исключением водорода и гелия, и составляет 20%. Такая большая разница в массах позволяет проводить исследования природных вариаций изотопного состава кальция с целью поиска в природе процессов, приводящих к разделению его изотопов.

Эти исследования, так же как определение возраста К-Са методом, в настоящее время сопряжены с большими трудностями из-за сложности измерения изотопного состава кальция. За исключением наиболее распространенных Ca^{40} и Ca^{44} , другие изотопы содержатся в очень небольшом количестве в природном кальции (табл. 1), и поэтому точность измерения их во многом определяется соотношением величины сигнала и шума. Особенно сложным в изотопных исследованиях является учет эффекта дискриминации масс в масс-спектрометре. Наиболее точно измеренный изотопный состав обычного кальция приведен в табл. 1. В большинстве же исследований коэффициенты вариации определения $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$ и $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ составляют 0.50-1.0%, в то время как другие изотопные отношения измеряются с ошибкой до нескольких процентов.

Все известные химические соединения кальция при низких температурах создают малое давление паров, поэтому для измерения изотопного состава кальций ионизируют в термоионных источниках. Потенциал ионизации атомов кальция высокий - 6.11 эВ (Зандберг, Ионов, 1969). Для получения ионных токов изотопа Ca^{40} в 10^{-11} А с ленточек, изготовленных из тантала или вольфрама, навески должны быть не менее 50-100 мкг кальция. Однако эффективность ионизации кальция можно повысить, если в качестве материала ленточки использовать металл с более высокой работой выхода, в частности Re или Rt. Например, электролитическое покрытие танталовой ленточки пористым эмиттером из платины приводит к увеличению на порядок ионных токов кальция (Backus et al., 1964).

Дискриминация масс изотопов кальция в масс-спектрометре в основном определяется фракционированием изотопов в процессе испарения с ленточки в ионном источнике. Сам процесс фракционирования в ионном источнике зависит от многих факторов, в частности от вида источника (одноленточный или

Изотопный состав обычного кальция

Проба	$\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$	$\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$	$\text{Ca}^{43}/\text{Ca}^{44}$	$\text{Ca}^{46}/\text{Ca}^{44}$	$\text{Ca}^{48}/\text{Ca}^{44}$	Автор
Девонский из-вестняк	45.70 ± 0.91	0.3090 ± 0.0087	0.0651 ± 0.0022	0.0022 ± 0.0005	0.0943 ± 0.0046	Backus et al., 1964
SRM 915 (стандарт)	45.66 ± 0.09	0.3077 ± 0.0011	0.06450 ± 0.00090	0.0017 ± 0.0005	0.09131 ± 0.00055	Barthe et al., 1972

двухленточный) (Stahl, 1970), от химического соединения элемента (Heumann et al., 1970), от температурных режимов испарителя и ионизатора (Heumann et al., 1970).

В трехленточном источнике температура ленточки-испарителя устанавливается такой, чтобы величина потока испарившихся нейтральных молекул или атомов кальция была достаточной для получения высоких ионных токов кальция. Температура ленточки-ионизатора - 1700-2000°C. Нейтральные частицы адсорбируются на ионизаторе.

На поверхности ионизатора происходит диссоциация молекул кальция и ионизация нейтральных атомов кальция (Зандберг, Ионов, 1969). В общем случае с ионизатора десорбируются как нейтральные частицы, так и заряженные. Вероятность образования заряженных частиц различного вида зависит от величины потенциалов их ионизации. Величина ионного тока Ca^{2+} определяется коэффициентами ионизации молекулы соответствующего химического соединения $[(\beta_{\text{Ca}})\text{Ca}_n\chi_m]$ или коэффициентом ионизации нейтрального атома кальция (β_{Ca}). Коэффициент ионизации молекулы элемента меньше, чем атома элемента: $(\beta_{\text{Ca}})\text{Ca}_n\chi_m < \beta_{\text{Ca}}$. Однако, если скорость десорбции с поверхности ионизатора молекулы меньше, чем скорость их диссоциации, то $(\beta_{\text{Ca}})\text{Ca}_n\chi_m \approx \beta_{\text{Ca}}$. В этом случае ос-

повная часть молекул на поверхности диссоциирована. Другими словами, процент молекул, десорбирующихся в виде нейтральных ионов с ионизатора, будет небольшим. Это происходит, в частности, при высоких температурах поверхности ионизатора. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое фракционирование масс изотопов связано с процессом испарения пробы кальция с ленточки испарителя.

Изменение измеряемых изотопных отношений в зависимости от количества испарившегося с ленточки вещества подчиняется закону релеевской дистилляции и выражается уравнением (Kanno, 1971)

$$\lg \frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{\alpha - 1} \lg \frac{R}{R_0} + \lg \frac{R + 1}{R_0 + 1}, \quad (1)$$

где Q_0 - первичное количество кальция на ленточке, Q - количество кальция, оставшееся на ленточке, R_0 - истинное изотопное отношение кальция в пробе, R - изотопное отношение кальция в пробе, оставшейся на ленточке, а $R = \frac{r_{изм}}{\alpha}$, где $r_{изм}$ - измеренные изотопные отношения кальция, α - коэффициент фракционирования ($\alpha = \sqrt{\frac{M_T}{M_L}}$, где M_T , M_L - молекулярные или атомные веса тяжелого (Т) и легкого (Л) изотопов кальция).

Уравнение (1) справедливо при следующих допущениях:

1) температуры ленточек испарителя и ионизатора в процессе опыта постоянные; 2) количество атомов или молекул, возвращающихся на ленточку-испаритель, несравнимо меньше количества частиц, покидающих поверхность ленты; 3) оставшаяся на ленте проба непрерывно перемешивается, т.е. не происходит предварительной сепарации масс изотопов; 4) температурный режим ленточки испарителя таков, что испаряются или только нейтральные молекулы или атомы.

По уравнению (1) нами были рассчитаны теоретические кривые изменения наблюдаемых изотопных отношений Ca^{40}/Ca^{44} и Ca^{42}/Ca^{44} в зависимости от количества оставшейся на ленточке пробы (рис. 1). Кривые соответствуют испарению с ленточки испарителя нейтральных атомов кальция, молекул хлорида кальция и молекул нитрата кальция. Наибольшее фракционирование отмечается в случае испарения нейтральных атомов кальция, а наименьшее - при испарении молекул нитрата кальция. Все три кривые пересекаются в одной точке, соответствующей истинному отношению рассматриваемых изотопов кальция: для Ca^{40}/Ca^{44} $R_0 = 45.71$, для Ca^{42}/Ca^{44} $R_0 = 0.3050$. Это происходит при испарении с ленточки около 63% пробы.

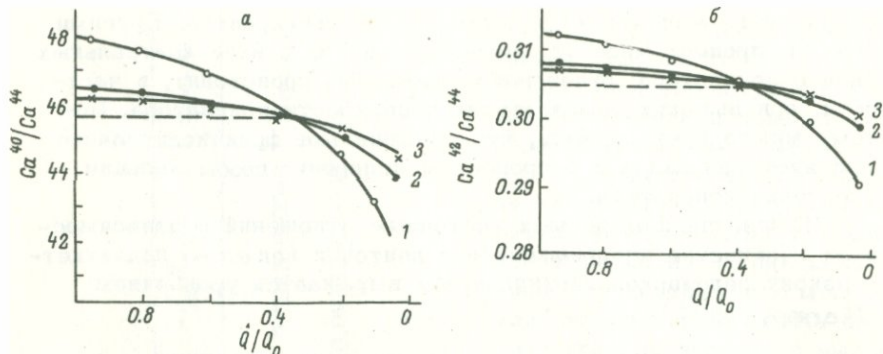


Рис. 1. Теоретические кривые изменения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ (а) и $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$ (б) в зависимости от количества пробы, оставшейся на ленточке-испарителе.

1 - Ca ; 2 - CaCl_2 ; 3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

При дальнейшем испарении пробы изменение наблюдаемых изотопных отношений за счет фракционирования резко увеличивается.

Отрезки, отсекаемые кривыми фракционирования на оси ординат, численно равны изотопным отношениям, отличающимся от истинного изотопного отношения на коэффициенты фракционирования (рис. 1). Это подтверждается экспериментальными данными. Изотопные отношения, зарегистрированные в начале испарения молекул или в начале испарения нейтральных атомов кальция, хорошо нормализуются к общепринятому значению изотопного отношения делением на соответствующие коэффициенты фракционирования. Например, изотопные значения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$, полученные с использованием двухленточного источника (табл. 2), зависят от химического соединения пробы кальция (Neumann et al., 1970). Если теперь нормализовать эти отношения делением на корень квадратный из отношения массы молекулы тяжелого изотопа к массе молекулы легкого изотопа, то получим в среднем значение $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$, равное 45.63, что в пределах ошибки соответствует общепринятому значению.

В одноленточном источнике фракционирование изотопов также подчиняется закону релеевской дистилляции (Eberhardt et al., 1964). При нанесении хлорида кальция на ионизатор коэффициент фракционирования соответствует испарению нейтральных атомов кальция, а не молекул хлорида (Stahl, 1970).

Т а б л и ц а 2

Нормализация $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$, измеренных
в области первичной эмиссии

Химическое соединение	$(\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44})_{\text{изм}}$	$\alpha_{40/44}$	$(\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44})_{\text{норм}}$
CaCO_3	47.33	1.0351	45.73
Ca(OH)_2	47.42	1.0351	45.81
CaCl_2	46.66	1.0178	45.84
CaF_2	46.40	1.0253	45.25
CaSO_4	46.27	1.0146	45.60
$\text{Ca(NO}_3)_2$	46.10	1.0121	45.55
Среднее значение	46.70	—	45.63
Средняя квадратич- ная ошибка	0,56	—	0,22
Коэффициент вариаци, %	1,2	—	0,48

Примечание. При нагревании CaCO_3 и Ca(OH)_2 разлагаются и с ленточки испаряются молекулы CaO .

Нами производились измерения изотопного состава кальция в трехленточном режиме на масс-спектрометре МИ-1309. Пробы кальция весом 50–150 мкг наносились на ленточку-испаритель в виде нитрата или хлорита. Ленточки стандартных размеров изготовлялись из ренийевой фольги толщиной 30 мкм. Предварительно все ленточки отжигались в откачном посту в течение 1 часа при токах накала, превышающих величину токов, при которых производились измерения изотопных отношений. Остаточные фоновые токи изотопов Ca^{40} и K^{39} не превышали соответственно $2 \cdot 10^{-15}$ и $1 \cdot 10^{-14}$ А.

Пробы хлорида кальция прокачивали на воздухе до 600°C в течение 2–5 мин., пропуская ток через ленточку-испаритель. Это приводило к удалению части воды из пробы и, как следствие, к улучшению вакуума в масс-спектрометре. При вакууме $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. за 10–15 мин. увеличивали температуру ионизатора до $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$. Одновременно поднимали ток накала ленточки-испарителя. При температурах ленточки-испарителя $400\text{--}650^\circ\text{C}$ наблюдалась первичная эмиссия ионов кальция. Ионные токи Ca^{40} достигали величины $10^{-11}\text{--}10^{-10}$ А. При нанесении на ленточку-испаритель нитрата кальция в области первичной эмиссии изотопные отношения соответствуют испарению нейт-

Т а б л и ц а 3

Результаты измерения изотопного состава обычного

№ опыта	Химическое соединение	Первичная эмиссия ионов		
		$(Ca^{40}/Ca^{44})_{изм}$	$(Ca^{40}/Ca^{44})_{норм}$	$(Ca^{40}/Ca^{44})_{изм}$
38	$Ca(NO_3)_2$	-	-	47.64±0.12
39	$Ca(NO_3)_2$	-	-	48.26±0.13
41	$Ca(NO_3)_2$	-	-	47.38±0.13*
42	$Ca(NO_3)_2$	-	-	46.20±0.06*
55	$Ca(NO_3)_2$	-	-	48.15±0.11
57	$Ca(NO_3)_2$	-	-	47.81±0.17
58	$Ca(NO_3)_2$	-	-	47.97±0.08
59	$Ca(NO_3)_2$	-	-	48.09±0.10
4-73	$CaCl_2$	47.07±0.09	46.24	-
9-73	$Ca(NO_3)_2$	46.15±0.24	45.60	48.11±0.50
12-73	$CaCl_2$	-	-	45.74±0.30**
13-73	$CaCl_2$	47.19±0.05	46.36	47.70±0.13
15-73	$CaCl_2$	46.71±0.10	45.89	47.90±0.09
22-73	$CaCl_2$	46.82±0.08	46.00	48.06±0.07
49-73	$CaCl_2$	-	-	47.56±0.08
Среднее взвешенное		-	-	47.95***
Средняя квадратичная ошибка среднего взвешенного		-	-	0.05
Средняя квадратичная ошибка единичного измерения		-	-	0.19

* Регистрация производилась с помощью автоматического кальция, не превышающим 30 мкг; *** при расчете средних и 12-73.

кальция

Вторичная эмиссия ионов			Величина разделения изотопов на единицу массы, %
$(Ca^{40}/Ca^{44})_{норм}$	$(Ca^{42}/Ca^{44})_{изм}$	$(Ca^{42}/Ca^{44})_{норм}$	
44.42±0.11	0.3115±0.0011	0.3043±0.0011	0.70
46.01±0.12	0.3116±0.0013	0.3044±0.0013	0.35
45.73	0.3104±0.0007*	-	-
45.45	0.3075±0.0005*	-	-
45.91±0.11	0.3145±0.0010	0.3073±0.0010	0.26
45.59±0.16	0.3105±0.0008	0.3034±0.0008	0.92
45.74±0.08	0.3117±0.0010	0.3045±0.0010	0.46
45.85±0.10	0.3143±0.0010	0.3049±0.0010	1.2
-	-	-	-
45.87±0.46	-	-	1.1
-	-	-	-
45.48±0.12	-	-	0.21
47.67±0.09	-	-	0.73
45.82±0.07	-	-	0.58
45.35±0.08	0.3136±0.0007	0.3064±0.0007	0.13
45.71	0.3123***	0.3050	-
0.05	0.0006	0.0006	-
0.19	0.0014	0.0014	-

потенциометра типа КСП-4; ** опыт проведен с количеством взвешенных значений исключены результаты опытов №№ 41, 42

ральных молекул $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (табл. 3, № 9-73).

В случае хлорида кальция в области первичной эмиссии зарегистрирован спектр значений изотопных отношений $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ от 47.19 до 46.71. Исследования, проведенные с хлоридом стронция Э.П.Кутявиным (Горохов, Кутявин, 1973), показывают, что уже при температурах первичной эмиссии ионов стронция рений частично реагирует с хлоридом стронция, образуя ReCl_3 и Sr . Поэтому при первичной эмиссии стронция с ленточки-испарителя испаряются как молекулы хлорида стронция, так и атомы стронция. Вероятно, аналогичная реакция идет при нанесении на испаритель хлорида кальция.

В температурном диапазоне ленты-испарителя 650-950°C величина ионного тока

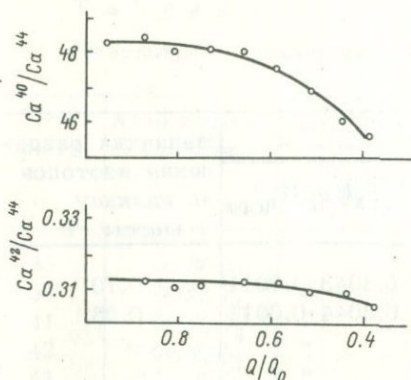


Рис. 2. Наблюдаемые изменения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ и $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$ в процессе масс-спектрометрического анализа (табл. 3, № 39).

Ca^{40} не превышает 10^{-13}A . При температуре на ленточке-испарителе 950°-1300°C наблюдается вторичная эмиссия ионов кальция, а изотопные отношения соответствуют испарению с ленточки нейтральных атомов кальция.

Большинство измерений изотопного состава выполнено нами в области вторичной эмиссии кальция. Ионные токи изотопа Ca^{40} достигали величины $0.5-2 \cdot 10^{-11}\text{A}$. Запись 50-70 спектров кальция из трех изотопов (40, 42 и 44) производилась в течение 2-3 час. с помощью электронного цифрового вольтметра ЭЦПВ-3. Во всех проведенных опытах во вторичной эмиссии кальция отмечается изменение изотопных отношений во времени, в основном обусловленное сепарацией изотопов элемента по закону релейской дистилляции при испарении атомов кальция с ленточки-испарителя. Особенно отчетливо это отмечается для $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ (рис. 2).

Изменение отношения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ за счет фракционирования в течение одного опыта иногда достигало 4-5% (табл. 3, № 59, 9-73). Изменение изотопных отношений в процессе опыта учитывалось экстраполированием экспериментальных данных к началу опыта по методике, описанной в работе Л.К.Левского и др.

(1969). Строгая температурная зависимость изотопных отношений наблюдается также при измерении изотопного состава стронция (Горохов, Кутявин, 1973).

Среднее взвешенное значение измеренных $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ в 11 опытах (табл. 3) оказалось равным 47.95 ± 0.05 . Это значение, нормализованное на коэффициент фракционирования изотопов для атомов кальция, оказалось равным 45.71 ± 0.05 и в пределах ошибки согласуется с принятым значением $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ в обычном кальции.

Среднее взвешенное значение экстраполированных к началу опыта $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$ оказалось равным 0.3123 ± 0.0006 . Это значение, деленное на корень квадратный из отношения атомных масс изотопов кальция 44 и 42, дает значение 0.3050 ± 0.0006 . Если большинство данных по измерению отношения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$, полученных в разных лабораториях, нормализуется к значению $45.60-45.70$, то значения $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$ существенно различаются, и в настоящее время трудно отдать предпочтение какому-либо из измеренных значений, приняв его в качестве эталонного (табл. 4). Поэтому средние взвешенные изотопные значения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ и $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$, полученные на нашем масс-спектрометре, использовались в качестве стандарта при всех дальнейших расчетах.

В опытах (табл. 3, № 41, 42) регистрация спектров кальция производилась не с начала вторичной эмиссии. Измеренные $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ нормализовались по уравнению

$$\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}_{\text{станд}} = \text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}_{\text{изм}} \left(\frac{2\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}_{\text{изм}}}{\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}_{\text{станд}}} - 1 \right), \quad (2)$$

где $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}_{\text{станд}} = 0.3050$, аналогичному уравнению, приведенному в работе К. Росман (Rosman, 1972).

Результаты нормализации экспериментальных данных, полученных в опытах 41 и 42 (табл. 3), в пределах ошибок согласуются со средним значением $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44} = 45.71$. Средние квадратичные ошибки изотопных отношений, нормализованных по уравнению (2), рассчитывались как ошибки функций нескольких независимых величин.

Методика, разработанная для измерения изотопного состава обычного кальция, была применена для изучения вариаций изотопного состава кальция в слюдах из докембрийских образований Кольского полуострова. Измерения производились в области вторичной эмиссии кальция.

Измеренные изотопные значения $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$ в пробах в большинстве опытов оказались значительно ниже, чем при измерении обычного кальция из реактивов. Количество кальция,

Т а б л и ц а 4

Сопоставление результатов измерения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$
и $\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$ разными исследователями в обычном кальции

Химическое соединение	Способ ионизации	$\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$	$\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$	Автор
Ca (металлический)	Выпаривание из тигля, ионизация электронной бомбардировкой	46.95	0.310	Nier, 1938
Ca (металлический)	Термоионная эмиссия	45.45	0.300	White, Cameron, 1948
CaCl_2	То же, платиновая ленточка	44.25	0.299	Herzog, 1951
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (из девонского известняка)	То же, ленточки покрыты пористой платиной или окисью тантала	45.70	0.309	Backus et al., 1964
Разные соли Ca	Поверхностная ионизация	45.63	-	Heumann et al., 1970
CaCl_2	То же	45.66	0.3077	Barnes et al., 1972
CaCl_2	То же, рениевые ленточки	45.58	0.3064	Данная работа То же
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	То же	45.77	0.3048	

нанесенного на испаритель, в случае пробы меньше, чем в опытах с солями кальция. Поэтому к моменту регистрации спектров относительно большое количество кальция испаряется и, как следствие, в результате фракционирования измеренные отношения получаются заниженными (табл. 5, №№ 67, 76, 43-73).

При введении в источник небольшого количества соли кальция (< 30 мкг) измеренное значение $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44} = 45.74$,

Т а б л и ц а 5

Результаты измерения изотопного состава кальция в слюдах

№ опыта	Минерал	Химическое соединение	$\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ изм	$\text{Ca}^{42}/\text{Ca}^{44}$ изм	$\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ норм	σ , %
67	Лепидолит (ВТ-39)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	45.45 ± 0.09	0.2877 ± 0.0013	50.92 ± 0.24	11.40
			0.20	0.45	0.48	+0.55
76	Мусковит (ВТ-9)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	46.45 ± 0.21	0.2879 ± 0.0012	51.97 ± 0.32	13.70
			0.45	0.42	0.62	+0.71
34-73	Биотит (305-в)	CaCl_2	48.96 ± 0.10	0.3074 ± 0.0011	48.20 ± 0.24	5.45
			0.20	0.36	0.49	+0.53
43-73	Биотит (305-а)	CaCl_2	47.59 ± 0.16	0.3002 ± 0.0009	49.11 ± 0.26	7.44
			0.34	0.30	0.53	+0.58

П р и м е ч а н и е. Лепидолит и мусковит взяты из коллекции М.Е.Салье, биотиты - из коллекции К.К.Жирова; число под чертой - относительная ошибка, в %.

что соответствует испарению с ленточки-испарителя около 60% нанесенного количества пробы (рис. 1, 1).

Нормализация измеренных изотопных отношений кальция ($\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$) из слюд производилась по уравнению (2). Нормализованные изотопные отношения из слюд отличаются от внутрилабораторного стандарта (табл. 5), так как Ca^{40} в пробах представляет сумму обычного кальция и радиогенного кальция, образующегося в результате β -распада ядер калия:
 $\text{K}^{40} \xrightarrow{\beta} \text{Ca}^{40}_{\text{рад}}$. Обогащение слюд $\text{Ca}^{40}_{\text{рад}}$ рассчитывалось по уравнению

$$\delta = \frac{(\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44})_{\text{норм}} - (\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44})_{\text{станд}}}{(\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44})_{\text{станд}}} 100\% , \quad (3)$$

где $(\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44})_{\text{норм}}$ - нормализованное значение изотопного отношения кальция пробы, $(\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44})_{\text{станд}}$ - нормализованное значение внутрилабораторного стандарта, равное 45.71.

Средние квадратичные ошибки вычислялись как ошибки функции нескольких независимых друг от друга величин. Обогащение радиогенным кальцием в слюдах составляло (в %): в биотитах - 5.45 и 7.44, в лепидолите - 11.40, в мусковите - 13.70 (табл. 5).

Измеренные смещения и достигнутый уровень точности измерения изотопного состава кальция позволяют производить вычисление возраста кристаллизации слюд K-Ca методом.

Дальнейшее значительное повышение точности изотопного анализа кальция можно достигнуть применением методики двойного изотопного разбавления (Coleman, 1971), которая позволит в каждом опыте учесть все дискриминационные эффекты и тем самым снизить ошибки измерения изотопного отношения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ с десятых долей процента до сотых.

Л и т е р а т у р а

- Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация, Л., 1969.
- Левский Л.К., Мурин А.Н., Заславский В.Г. Изотопный состав лития в метеоритах (хондриты). - Геохимия, 1969, № 1, с. 3-7.
- Горохов И.М., Кутявин Э.П. Фракционирование изотопов при определении изотопного состава стронция и рубидия в эталонных образцах. - В кн.: Чистые вещества и технические средства эталонирования аналитических приборов. Тезисы докладов. Л., 1973.

- Backus M.M., Pinson W.H., Herzog L.F., Hurley P.M. Calcium isotope ratios in the Homestead and Posamonte meteorites and Devonian limestone. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, v. 28, N 5, p. 735-742.
- Barnes J.L., Carpenter B.S., Garner E.L., Gramlich J.W., Khehner E.C., Machlan L.A., Maienthal E.J., Moody J.R., Moore L.J., Murphy T.J., Paulsen P.J., Sappenfield K.M., Shields W.R. Isotopic abundance ratios and concentrations of selected elements in Apollo 14 samples. - *Proc. Third Lunar Sci. Confer.*, 1972, v. 2, p. 1465-1472.
- Coleman M.L. Potassium-Calcium Dates from Pegmatitic Micus. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1971, v. 12, N 4, p. 399-405.
- Eberhardt A., Delwiche R., Geiss J. Isotopic Effects in Single Filament Thermal Ion Sources. - *Z. Naturforsch.*, 1964, v. 19a, N 6, p. 734.
- Heumann K.Y., Lieser K.H., Elias H. Difficulties in Measuring the Isotopic Abundances of Calcium with a Mass-Spectrometer. - In: *Developments in Mass Spectroscopy*, Baltimore-London-Tokyo, 1970, p. 457-460.
- Kanno H. Isotopic fractionation in a thermal ion source. - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, v. 44, N 7, p. 1808-1812.
- Rosman K.J.R. A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, v. 36, N 7, p. 801-820.
- Stahl W. Calcium Isotope variations of Natural Samples. - In: *Recent Developments in Mass-Spectroscopy*. - Baltimore-London-Tokyo, 1970, p. 707-711.
- Herzog L.F., Backus M.M., Pinson W.H., Strickland L. and Hurley P.M. Variations in Isotopic Abundances of Sr, Ca and Ar and Related Topics. - *U.S.A.E.C., Document N.Y.O.*, 1954, N 3934-11 (4).
- Nier A.O.C. Isotopic composition of Sr, Ba, Bi, Tl and Hg. - *Physical Review*, 1938, v.53, N 2, p. 282-287.
- White J.R. and Cameron A.E. The natural abundance of isotopes of stable elements. - *Physical Review*, 1948, v. 74, N 4, p. 991-1004.

Г.Ш.Ашкинадзе, Б.М.Гороховский,
Е.Р.Друбецкой, В.Д.Спрингсон,
И.Н.Толстихин

АППАРАТУРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ Ar МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

В настоящей работе дается описание комплекса аппаратуры, используемой в ИГГД АН СССР для анализа малых количеств Ar методом изотопного разбавления с применением в качестве трассера моноизотопа Ar^{38} . Этот комплекс состоит из двух приборов – прибора подготовки к изотопному анализу Ar , выделенного из твердых тел, и масс-спектрометра для изотопного анализа малых количеств Ar .

Прибор для подготовки к изотопному анализу Ar , выделенного из твердых тел

Назначение прибора – выделение радиогенного Ar из горных пород (минералов), добавление к выделившемуся газу определенного количества трассера, очистка Ar от химически активных газов и He , сбор Ar в отпаиваемую стеклянную ампулу.

В конструкции применяемого прибора (рис. 1) можно выделить пять особенностей.

1. Прибор смонтирован непосредственно на откачной трубе 8 большого диаметра, что позволяет максимально использовать высокую скорость откачки применяемого парортутного диффузионного насоса Н-50Р и улучшить вакуум в рабочих объемах прибора.

2. В приборе применены цельностеклянные индиевые затворы, выдерживающие до 100 срабатываний. Различные варианты индиевых затворов достаточно широко обсуждались в литературе, однако детали технологии их изготовления не приводились. Этот пробел в определенной степени восполнен работой Е.Р.Друбецкого (1974) и некоторыми основными сведениями, излагаемыми ниже. При изготовлении затвора (рис. 2) необходимо учитывать следующие требования: 1) расстояние между стенками чашечки 9 и центральной трубкой 10 в закрытом положении должно быть не менее 2 мм; 2) чашечка должна быть надежно центрирована в корпусе затвора; 3) в опущенном положении чашечка не должна прикасаться ко дну затвора; 4) центральная трубка 10 должна быть на 10 мм выше уровня индия в затворе.

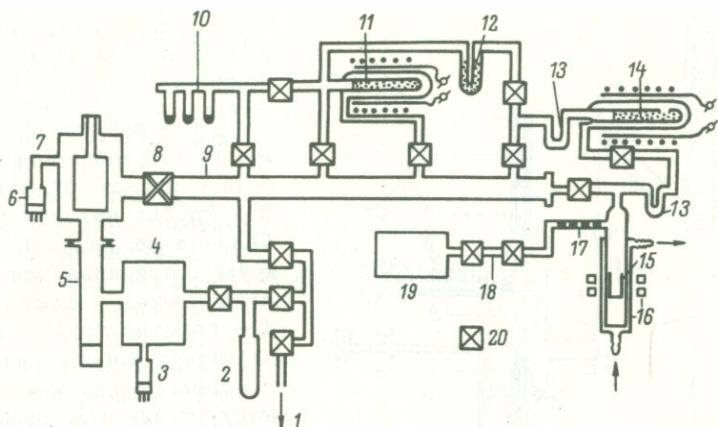
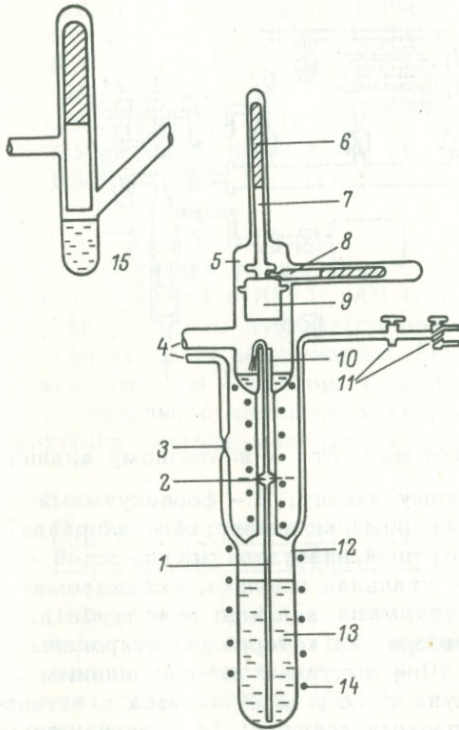


Рис. 1. Прибор для подготовки Ar к изотопному анализу.

1 - трубка к форвакуумному насосу; 2 - форвакуумный сорбционный насос; 3 - термопарный монومتر; 4 - нагреваемая ампула с $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$; 5 - ртутный диффузионный насос; 6 - ионизационный манометр; 7 - стальная ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 8 - высоковакуумный вентиль; 9 - труба для высоковакуумной откачки прибора, на которой смонтированы перечисленные выше детали; 10 - ампулы с активированным углем, 11 - нагреваемая ампула с Ca ; 12 - ловушка с активированным углем; 13 - охлаждаемые ловушки; 14 - форвакуумный баллон; 15 - молибденовый тигель; 16 - реактор; 17 - трубка с навесками образца; 18 - дозирующий объем; 19 - баллон для хранения индикатора Ar^{38} ; 20 - стальные и индиевые затворы.

После изготовления детали затвора отжигаются, промываются хромовой смесью, дистиллированной водой и спиртом. Для заливки затвора применяется индий марки ИИ-00, который перед заливкой очищается от окисных пленок и примесей во вращающейся нагреваемой ампуле 4 (рис. 3). Нарезанный небольшими кусочками индий загружается в ампулу 4, и вся сборка нагревается до 200°C и непрерывно откачивается до высокого вакуума (10^{-6} торр); эпизодически производятся повороты ампулы на 180° , при этом осуществляется дополнительная дегазация расплава, а окисные пленки задерживаются стеклянными усиками 6. После 4-часового нагрева ампула с расплавленным индием поворачивается вокруг шлифа 2 и металл переливается в баллон 8. После полного остывания индия ампула 4 отсоединяется от баллона 8 с помощью трубки 7. Заполнение затвора

Рис. 2. Индиевый затвор в момент его заполнения.



1 - капилляр; 2 - место отсоединения баллона с индием от затвора; 3 - трубка для откачки баллона на высокий вакуум (переплавляется перед заполнением затвора); 4 - боковая трубка затвора (перед заполнением присоединяется к высоковакуумному откачному посту); 5 - корпус затвора; 6 - сердечник из мягкого железа; 7 - стеклянный шток; 8 - фиксирующий стержень с сердечником; 9 - чашечка; 10 - центральная трубка; 11 - стеклянные краны для изменения давления в баллоне; 12, 13 - индий; 14 - спираль для обогрева баллона и затвора; 15 - затвор другой конструкции.

осуществляется в условиях высокого вакуума, причем затвор предварительно откачивается с прогревом до 350°C в течение трех дней. Способ заполнения затвора иллюстрируется на рис.2.

При работе с затвором нагревать индий до температуры более 200°C не рекомендуется. В закрытом состоянии затвор выдерживает перепад давления в 10^{11} раз (от атмосферного до до 10^{-8} торр). Применение электромагнита для подъема штока затвора в принципе позволяет осуществить дистанционное управление прибором 3. В приборе применены разработанные совместно с Э.М.Прасоловым простые сильфонные цельносварные вентили (рис. 4). Конусное уплотнение в вентилях выдерживает перепад давления от атмосферного до 10^{-7} торр. При закрывании вентилей вращательные нагрузки на сильфон снимаются шарикоподшипником 6 и латунными шайбами 8. При выходе из строя уплотняющего конуса или сильфона последний срезается, но две основные детали (1 и 2) могут быть вновь использованы, как и все другие части вентиля (4-11).

Рис. 3. Сборка для очистки и дегазации индия.

1, 2 - шлифы для вращения сборки в двух взаимно перпендикулярных плоскостях; 3 - трубка к высоковакуумному откачному посту; 4 - корпус ампулы для дегазации индия; 5 - электропечь для нагрева ампулы 4 и баллона 8; 6 - стеклянные наконечники для лучшего перемешивания индия; 7 - трубка, соединяющая ампулу 4 и баллон 8; 9 - индий.

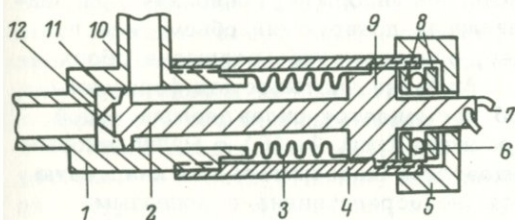
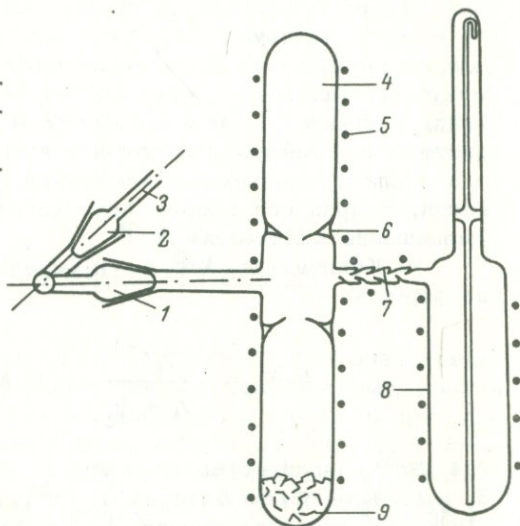


Рис. 4. Целно-сварной сифонный вентиль.

1 - корпус вентиля; 2 - шток; 3 - сиффон, приваренный к корпусу и штоку; 4 - трубка, присоединяемая на резьбе к корпусу 1; 5 - крышка, присоединяемая на резьбе к трубке

4; 6 - шарикоподшипник; 7 - чека; 8 - латунные шайбы; 9 - внешний направляющий фланец штока; 10 - трубки к узлам прибора (внутренний диаметр 6 мм); 11 - внутренний направляющий фланец; 12 - уплотняющий алюминиевый конус. Шток (2) с уплотняющим конусом (12) перемещается при вращении крышки (5). Центровка конуса обеспечивается внутренним (11) и внешним (9) направляющими фланцами штока.

3. Дозирование трассера (Ar^{38} - 80-90% и атмосферного Ar - 10-20%) осуществляется делением всего количества Ar^{38} между большим ($3 \cdot 10^3$ см³) баллоном (рис. 1, 17), в котором хранится трассер, и малым (1 см³), дозирующим объемом

(рис. 1, 18), отсекаемым двумя сильфонными вентилями. Ar^{38} из малого, дозирующего объема распределяется практически целиком в реактор. Дозирующий объем перед работой несколько минут откачивается, затем на 3 мин. подсоединяется к баллону (рис. 1, 19) и на такое же время - к реактору. Подобная система отличается простотой и высокой точностью дозировки; она исключает объемные измерения и связанные с ними погрешности. В процессе работы происходит, естественно, постепенное уменьшение количества Ar^{38} .

4. Количество Ar^{38} в n -м опыте может быть определено по формуле

$$Ar^{38}_n = \frac{V_1^{n-1}}{V_1 + V_2^n} V_2 Ar_0^{38},$$

где Ar^{38} - количество трассера в n -м опыте, $n = 1, 2, 3, \dots$; V_1 - объем баллона с Ar^{38} , V_2 - дозирующий объем, Ar_0^{38} - полное количество Ar^{38} в баллоне перед началом работы. В процессе работы необходимо осуществлять систематический контроль за количеством Ar^{38} в опыте, поскольку при подтекании вентилях, перекрывающих дозирующий объем, или при ошибке оператора (например, одновременное открытие обоих вентилях) возможна утечка Ar^{38} , не учитываемая формулой.

5. Для плавления проб применяется охлаждаемый водой цельнопаянный кварцевый реактор (рис. 1, 16) с молибденовым тиглем (15). Тигель помещается в дополнительную кварцевую пробирку и не соприкасается непосредственно с холодными стенками реактора. Нагрев тигля осуществляется токами высокой частоты (400 кГц) от генератора ЛГЗ-10А. Пробы, обернутые в алюминиевую или никелевую фольгу, весом от 0,01 до 2-3 г в количестве до 10 штук помещаются в прогреваемую стеклянную трубку, из которой последовательно сбрасываются в тигель. Реактор снабжен окошком для наблюдения за режимом плавки и ловушкой 13, охлаждаемой до $-80^{\circ}C$ смесью твердой CO_2 и спирта.

Ход анализа. Перед серией опытов пробы откачиваются с прогревом до $200^{\circ}C$ в течение 12 час., после чего выполняется полный холостой опыт. Если количество атмосферного Ar не превосходит $2-3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$, то анализируются пробы. В отсоединенный от откачного поста объем реактора вводится трассер, проба сбрасывается в тигель и плавится в течение 20 мин. Выделяющиеся при плавке химически активные газы поглощаются двумя охлаждаемыми ловушками (-80 и $-196^{\circ}C$) и нагретой до $800^{\circ}C$ смесью Cu и CuO (рис. 1, 14). В дальнейшем газ переводится сорбцией на активированном угле

12 в систему $\text{Ca}(11)$, доочищается на Ca при 606°C , собирается в ампулу 10 и отпаивается для изотопного анализа.

Ar³⁸ Калибровка дозирующей системы (определение количества в опыте) осуществляется по эталонам (минералам с точно установленным содержанием радиогенного аргона); опыты с эталонами проводились по методике, приведенной в предыдущем абзаце.

2. Масс-спектрометр для изотопного анализа малых количеств Ar

Аналитические возможности изотопного разбавления предъявляют к масс-спектрометрическому анализу определенные требования: необходимы высокая чувствительность и точность при малом уровне фонов. Под фонами понимается как остаточный Ar атмосферного происхождения, так и прочие газы остаточного вакуума: следы атмосферных газов, пары рабочих жидкостей вакуумной системы. Для достижения максимальной чувствительности анализа использован статический режим работы масс-спектрометра МИ-1305, при котором на время измерения изотопного состава камера масс-спектрометра отсоединяется от диффузионных насосов. В результате исследуемый газ во время анализа практически не расходуется, что обеспечивает высокий коэффициент его использования.

Масс-спектрометр МИ-1305 по своим техническим характеристикам и конструктивному исполнению в том виде, в каком он поступает к потребителю, не обеспечивает статический режим работы. Полная схема модернизированного масс-спектрометра МИ-1305 с системой напуска приведена на рис. 5. Основные изменения в обычную вакуумную схему МИ-1305 введены с целью обеспечения надежной герметичности камеры масс-спектрометра, снижения уровня фонов и создания удобной в работе системы напуска исследуемого образца и эталона.

Дополнительная герметизация камеры масс-спектрометра. Используемые в МИ-1305 канавочно-клиновые уплотнения и конические уплотнения обеспечивают необходимый минимум натекания газов из атмосферы в камеру. Однако мембранные высоковакуумные вентили, отсекающие камеру от диффузионных насосов, часто выходят из строя. Для повышения надежности герметизации камеры стандартные вентили заменены сильфонными вентилями (рис. 5, 5) того же проходного сечения, которые установлены таким образом, что конус каждого при закрывании отсекает сильфонный механизм от объема камеры масс-спектрометра (рис. 5, 2).

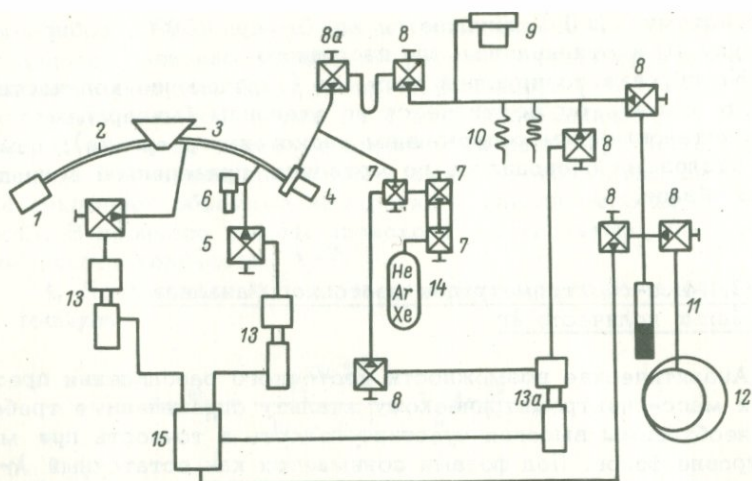


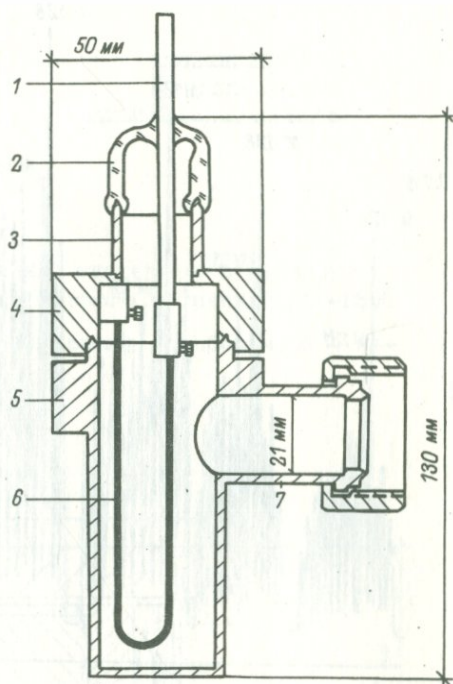
Рис. 5. Общая вакуумная схема модернизированного масс-спектрометра МИ-1305.

1 - приемник ионов; 2 - камера масс-спектрометра; 3 - электромагнит; 4 - источник ионов; 5 - сильфонные высоковакуумные вентили Ду-24; 6 - геттерный титановый насос; 7 - сильфонные вентили Ду-24; 8 - сильфонные вентили Ду-6; 9 - барабанный ампулоломатель; 10 - ампулоломатели для нестандартных ампул; 11 - угольный сорбционный насос; 12 - форвакуумный насос; 13, 13а - парортутные диффузионные насосы; 14 - баллон с эталонными газами; 15 - форвакуумный баллон.

Снижение уровня фонов. При надежной герметичности системы и практическом отсутствии натекания из атмосферы в камеру масс-спектрометра фоновые ионные токи в области масс 36-40 при закрытых вентилях 5 обуславливаются прежде всего десорбцией газов с внутренних поверхностей вакуумной системы. Для снижения фоновых токов были введены дополнительные нагреватели, обеспечивающие равномерный прогрев всех внутренних поверхностей масс-спектрометра. В лучших современных масс-спектрометрах при малых объемах камеры анализатора удается осуществить статический режим только лишь путем предварительной тренировки вакуумной системы (Толстихин и Прасолов, 1971). В масс-спектрометре МИ-1305 использованные конструкционные материалы и качество

Рис. 6. Конструкция геттерного титанового насоса.

1 - токовый ввод (\varnothing 4 мм); 2 - стеклянный переход; 3 - кварцовый патрубок; 4 - крышка; 5 - корпус; 6 - молибденовая проволока с титановым покрытием; 7 - штуцер для подключения к системе камеры.



обработки внутренних поверхностей не позволяют ограничиться тренировкой с целью обеспечения статического режима. Поэтому для поддержания минимального уровня фонов в закрытой камере используется геттерный титановый насос (рис. 6). Для приведения насоса в рабочее состояние молибденовая проволока с титановым покрытием 6 нагревается током 30 А в течение 1 мин. При этом на внутренние поверхности насоса напыляется титановое „зеркало“, способное интенсивно поглощать активные газы (Михайлов, Кулаков, 1963). Инертные газы не поглощаются титановым насосом, что позволяет использовать такой дифференциальный откачивающий эффект для поддержания вакуума в камере масс-спектрометра при статическом режиме работы. Периодически следует обновлять титановое „зеркало“. Во время активации насоса полезно охладить снаружи корпус 5 водой или воздухом. При работающем геттерном титановом насосе в статическом режиме масс-спектрометра (точнее, в квазистатическом режиме) устанавливается некоторое динамическое равновесие между скоростью поступления десорбирующихся газов в объем камеры и скоростью их откачки насосом. Таким

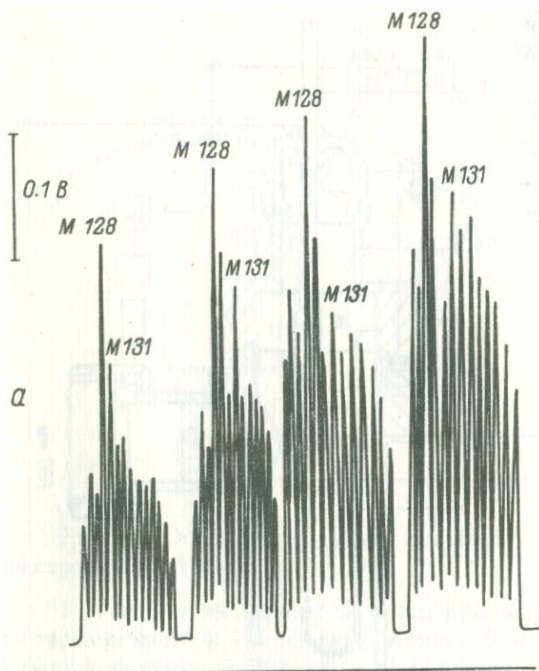
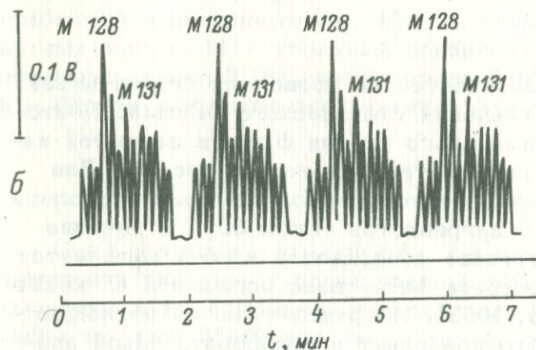


Рис. 7. Циклическая развертка фоновых линий в диапазоне масс.

М 137-125 в камере, отсеченной от парортутных насосов.

а - геттерный титановый насос не активирован; б - после активации насоса; О - момент закрывания камеры масс-спектрометра. Измерения производились с помощью электронного умножителя.



образом, в течение всего времени измерения изотопного состава анализируемого газа фон поддерживается на неизменном минимальном уровне (рис. 7, а, б). Для усиления эффекта откачки активных газов из области ионизации геттерным титановым насосом удалена одна из стенок коробочки (рис. 8, б) источника ионов (со стороны трубки напуска). Кроме того, из источника ионов изъят керамический вкладыш трубки напуска, так что

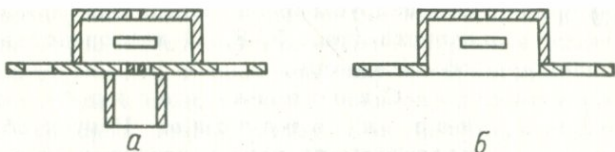


Рис. 8. Изменения, внесенные в стандартную коробку газового ионного источника МИ-1305.

а - стандартный вариант коробочки, б - измененная коробочка.

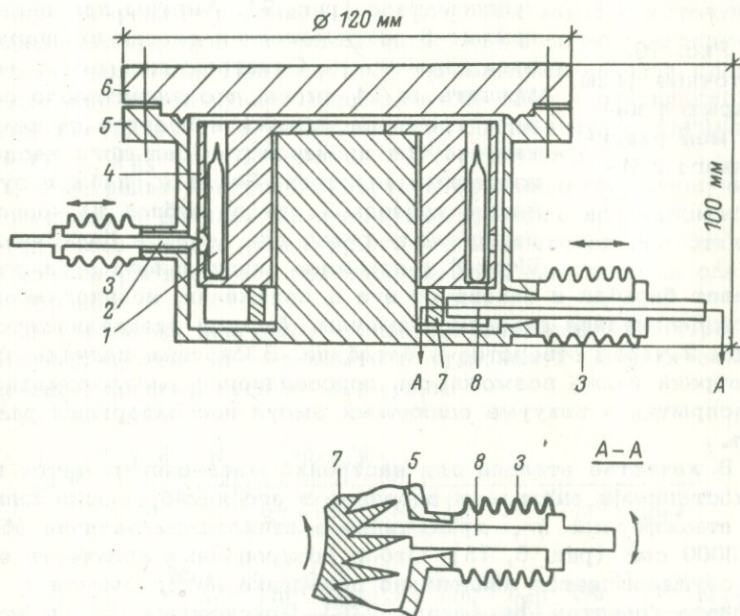


Рис. 9. Конструкция барабанного ампулоломателя на 24 ампулы.

1 - стеклянная ампула с образцом газа; 2 - шток механизма раздавливания ампул; 3 - сильфоны; 4 - вращающийся барабан с ампулами; 5 - корпус ампулоломателя; 6 - съемная крышка с ножевым уплотнением; 7 - зубчатое колесо; 8 - шток механизма поворота.

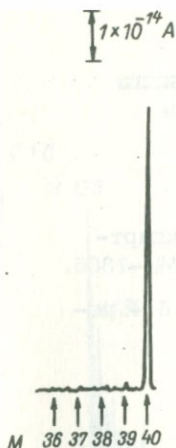


Рис. 10.
Остаточные фоны
в закрытой ка-
мере модернизи-
рованного МИ-
1305.

анализируемый газ поступает через вентиль напуска (рис. 5, 8, а) непосредственно в объем камеры.

Система напуска образцов и эталона. Напуск образцов исследуемого газа и эталонов производится из системы, снабженной дополнительным парортутным насосом 13,а (рис. 5). Линии напуска эталона и образцов полностью разобшены, что исключает возможность взаимного искажения их изотопного состава. Образцы газа поступают на изотопный анализ в стеклянных ампулах, которые необходимо вскрывать в вакууме. Эта операция осуществляется в специально сконструированном ампулоломателе (рис. 9). Ампулы при снятой крышке 6 загружаются в гнезда вращающегося барабана 4. Одновременно можно загрузить до 24 ампул, что значительно сокращает время на откачку и прогрев системы напуска при производстве большого числа изотопных анализов. Барабан снабжен зубчатым колесом 7; число зубцов на колесе равно числу гнезд для ампул в барабане. Шток 8 с помощью специального зуба поворачивает барабан и фиксирует его в положении, необходимом для раздавливания очередной ампулы. Ампулы раздавливаются штоком 2 через отверстие в барабане. В системе напуска предусмотрена также возможность подсоединения ампулоломателей для вскрытия в вакууме единичных ампул нестандартных размеров.

В качестве эталона для настройки масс-спектрометра перед изотопными анализами образцов и его калибровки используется атмосферный Ar , хранящийся в стеклянном баллоне объемом 3000 см^3 (рис. 5, 13). Отбор дозированных количеств эталона осуществляется аналогично дозировке Ar^{38} . Вместе с Ar в баллоне хранится He (около 10%). Присутствие He в эталонном Ar не мешает процедуре настройки масс-спектрометра на Ar , но оказывается очень полезным при использовании масс-спектрометра в качестве гелиевого течеискателя. В этом случае газовый источник масс-спектрометра перестраивается на He по эталонному газу, а затем производится обдув He места вероятной течи.

Полный цикл изотопного анализа Ar предполагает три основных этапа.

1. Подготовка масс-спектрометра к изотопному анализу. Подготовка заключается в длительном прогреве и откачке камеры масс-спектрометра и системы напуска с загруженным ампулоломателем. Длительность тренировки определяется требуемым минимумом фоновых ионных токов. Как правило, наиболее критичным оказывается фон на массе 36. Предельная величина допустимых фонов обусловлена в свою очередь количествами и изотопным составом тех газов, которые необходимо анализировать. На модернизированном масс-спектрометре МИ-1305 после 24-часовой откачки при периодических прогревах остаточные фоны в закрытой камере (статический режим при активированном геттерном насосе) иллюстрируются рис. 10. Относительно большой ионный ток на массе 40 вызван памятью прибора от предыдущего напуска эталонного атмосферного Ar.

2. Измерение изотопного состава Ar. Перед измерениями в камеру напускается эталон для настройки ионного источника на максимальную чувствительность по Ar и оценки дискриминационных эффектов. При удачно установленных катодах газового источника ионов чувствительность МИ-1305 в статическом режиме достигает $2 \cdot 10^{-5}$ А/торр, что соответствует сигналу 2,5 В при $R_{вх} = 5 \cdot 10^{11}$ Ом от 10^{-6} нсм³ Ar.

Регистрация изотопного состава производится однолучевым методом с записью на ленте электронного потенциометра КСП-4. После записи достаточного числа спектров газ откачивается из камеры и прибор подготавливается для напуска следующего образца.

3. Обработка диаграмм с записью изотопного спектра и расчет количества Ar³⁸ в опыте с эталоном и Ar⁴⁰ в опыте с образцом производится по формулам:

$$Ar_{n}^{38} = \frac{Ar_{эт}^{40} \rho_{эт} (Ar^{40}/Ar^{36})_{эт}}{(Ar^{40}/Ar^{38})_{эт} [(Ar^{40}/Ar^{36})_{эт} - (Ar^{40}/Ar^{36})_{атм}]},$$

$$Ar_{ра.д.}^{40} = \frac{Ar^{38} (Ar^{40}/Ar^{38})_{обр} [(Ar^{40}/Ar^{36})_{обр} - (Ar^{40}/Ar^{36})_{атм}]}{\rho_{обр} (Ar^{40}/Ar^{36})_{обр}},$$

где Ar_{n}^{38} — количество трассера, смешиваемого с образцом;
 $Ar_{эт}^{40}$ — содержание радиогенного Ar в эталонном образце;
 ρ — навеска использованного для калибровки эталона или образца;
 изотопные отношения с индексом «эт», «обр», «атм» — результат изотопного анализа (соответственно): смеси изотопов

Т а б л и ц а 1

Оценка погрешности масс-спектрометрического анализа

№ пробы	Измеренные отношения		Количество Ar·10 ⁻⁹		Отклонение от среднего Σ, %
	Ar ⁴⁰ /Ar ³⁸	Ar ⁴⁰ /Ar ³⁶	на отдельном опыте	среднее	
5223	33.0	3900	354.0	347.5	1.87
	32.3	3700	341.0		
104	19.20	1480	175.8	175.9	0.06
	19.43	1365	176.0		
Вt-70A	15.15	1.290	135.5	134.5	0.7
	15.00		133.6		
5050	21.8	865	136.0	137.2	0.8
	21.8	897	138.4		
197	19.72	586	93.7	94.1	0.4
	20.30	592	94.5		
4	19.8	1200	12.03	11.84	1.6
	20.0	1290	11.65		
7	10.0	1680	11.48	11.37	1.0
	10.4	1530	11.27		
11	8.59	566	11.78	11.64	1.2
	8.70	551	11.50		
13	5.66	750	11.76	11.76	0.0
	5.54	740	11.76		
19	15.00	1290	11.69	11.61	0.7
	15.15		11.52		
44	11.02	1210	10.23	10.09	1.3
	11.40	1180	9.95		
66	14.45	1350	9.35	9.23	1.3
	14.20	1500	9.10		

Примечание. В первых пяти опытах Ar⁴⁰ рад определялся по известному количеству Ar³⁸, в остальных - по известному количеству Ar⁴⁰ рад.

в опыте с эталонным образцом, в опыте с образцом с неизвестным содержанием радиогенного Ar^{40} , атмосферного Ar .

Погрешность определения $Ar^{40}_{рад}$, обусловленная собственно масс-спектрометрическим анализом, оценена по данным повторных измерений. Ar , выделенный из анализируемых минералов по обычной методике (см. выше), сорбируется в две ампулы. Изотопный анализ Ar из этих ампул производится в различные дни. Относительная среднеквадратичная погрешность отдельного измерения количества Ar по данным табл. 1 составляла $\pm 0.7\%$; таким образом, погрешность определения количества аргона (в диапазоне, представленном в табл. 1) при доверительном интервале 0.95 составляла $\pm 1.5\%$.

Значения Ar^{40}/Ar^{38} и Ar^{40}/Ar^{36} , используемые при расчете количества Ar^{40} , представляют результат экстраполяции соответствующих отношений к начальному моменту измерений — моменту напуска газа в камеру масс-спектрометра. Как правило, изменение изотопных отношений во времени в закрытой камере достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией (рис. 11). Необходимость экстраполяции изотопных отношений вызвана тем, что при работе с высоким ускоряющим напряжением (2 или 4 кВ. в МИ-1305) неизбежно происходит „вбивание” ускоренных ионов в некоторый близповерхностный слой материалов, с которым эти ионы приходят в соприкосновение. При изотопном анализе Ar в результате ионной бомбардировки происходит выделение некоторого количества Ar от предыдущего опыта. Этот эффект приводит к изменению изотопного состава анализируемого Ar во времени и представляет собой „память” масс-спектрометра. Эффект памяти отрицательно сказывается на точности измерений изотопного состава газа в статическом режиме. По-видимому, существует связь между явлением „памяти” прибора и уменьшением величины ионных токов во времени в закрытой камере масс-спектрометра (рис. 11), что также является нежелательным эффектом. В масс-спектрометрах, работающих при относительно малых ускоряющих напряжениях (100 В), практически отсутствует уменьшение ионных токов во времени, т.е. необратимый „расход” анализируемого газа пренебрежимо мал (Толстихин, Прасолов, 1971). Вероятно, основной причиной уменьшения ионных токов в закрытой камере МИ-1305 является вбивание ускоренных ионов газа. В пользу такого вывода свидетельствует ход изменения ионного тока при периодическом включении и выключении газового источника ионов (рис. 12). Момент t_0 — напуск газа и начало регистрации ионного тока. В интервале времени $t_1 - t_2$ (5 мин.) ионный ток отсутствует. В момент времени t_2 вновь включается катод и ускоряющее напряжение; появляющийся при этом ионный ток превышает уровень D_1 . В интервале времени $t_2 - t_3$ при работающем ис-

Рис. 11. Определе-
ние отношений Ar^{40}/Ar^{38}
и Ar^{40}/Ar^{36} в анализи-
руемом газе путем экстр-
поляции их значений к
начальному моменту (мо-
менту напуска газа в ка-
меру масс-спектрометра).

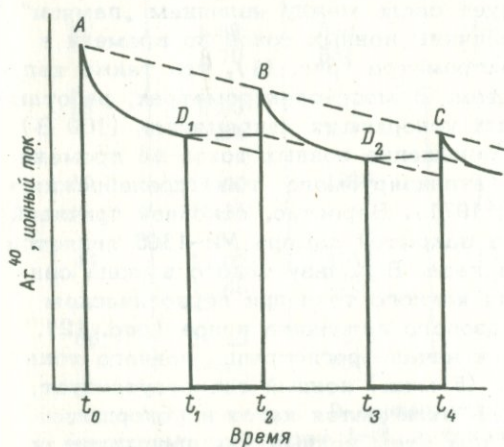
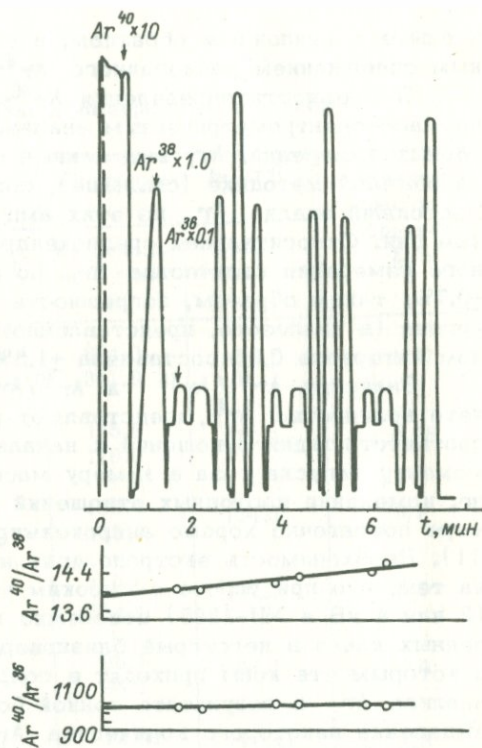


Рис. 12. Изме-
нение ионного тока
в закрытой камере
масс-спектрометра
МИ-1305.

t_0 - момент
напуска газа в ка-
меру; t_1, t_3 - вы-
ключен источник
ионов; t_2, t_4 - вклю-
чен источник ионов.

Т а б л и ц а 2

Результаты калибровки прибора
для анализа Ar методом изотопного разбавления

Эталонный образец	Навеска, г	Измеренные отношения		Ar ³⁸ , ×10 ⁻⁹ г/г
		Ar ⁴⁰ /Ar ³⁸	Ar ⁴⁰ /Ar ³⁶	
Биотит „Урал-3” Ar ⁴⁰ = 174 × 10 ⁻⁹ г/г	0.1226	88,6	816	0.394
	0.1195	57,3	2770	0.396
То же	0.1508	72,2	3250	0.399
” ”	0.1667	79,5	4200	0.394
” ”	0.1278	61,6	4200	0.390
” ”	0.1125	56,3	4200	0.395
Микроклин „Азия” Ar ⁴⁰ = 79,3 × 10 ⁻⁹ г/г	0.1402	31,0	2650	0.405
	0.1706	39,6	2500	0.400
Среднее	-	-	-	0.397

ке ионов вновь начинается спад ионного тока, вначале по ительно крутой экспоненте, а затем практически линейно ом наклона, близким к режиму спада тока в момент вре- t_1 . Обратная экстраполяция этого линейного спада на нт t_2 приводит к уровню ионного тока D_1 . При повтор- иккле выключения ($t_3 - t_4$) и включения (t_4) ионного ис- ка относительное изменение ионного тока оказывается гичным предыдущему циклу. На основании этого опыта о предположить, что изменение ионного тока обусловлено ым образом двумя причинами.

1. Откачивающим эффектом ионного луча. Вынос газа из ти источника ионов компенсируется обратным поступлением из камеры в источник по тонкому кольцевому каналу меж- енками камеры и стаканом источника ионов. Соотношение истей этих противоположно направленных процессов таково, ьез 2 мин, устанавливается динамическое равновесие при

Т а б л и ц а 3

Определение содержания Ar^{40} рад в биотите обр. 70А

№ опыта	Навеска, г	Измеренные отношения		Ar^{40} , $\times 10^{-9}$ г/г
		$\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}$	$\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{38}$	
14	0.1542	6000	70.15	171
12	0.1586	5500	72.4	171
13	0.1334	4700	61.4	170.5
Среднее	-	-	-	170.8

Примечание. Значения Ar^{40} , принятые Комиссией по определению абсолютного возраста геологических формаций: среднее - 169.8, медиана - 168.8, мода - 170.6.

некотором избытке давления газа в объеме камеры. Участки крутых спадов ионного тока в моменты t_0 , t_2 , t_4 отражают установление этого процесса.

2. Расход анализируемого газа в результате „вбивания” ускоренных ионов. Этот фактор действует в интервалы времени t_0-t_1 , t_2-t_3 , t_4 . В интервалы времени t_1-t_2 и t_3-t_4 , когда ионный луч выключается, „вбивание” ионов прекращается (уровни D_1 и D_2) и уравнивается давление в камере и источнике ионов. Выравниванием давления можно объяснить избыточную над уровнями D_1 и D_2 интенсивность тока B и C в моменты t_2 и t_4 .

Скорость уменьшения ионного тока в закрытой камере, как показал специальный эксперимент, зависит от величины ускоряющего напряжения - с увеличением напряжения скорость спада ионного тока возрастает.

Помимо указанных двух причин, возможно, также имеет место эффект слабого поглощения Ar титановым „зеркалом” геттерного насоса. Однако интенсивность этого процесса сравнительно мала.

Как следует из сказанного выше, масс-спектрометр МИ-1305 не является идеальным прибором для работы в статическом режиме. Однако достоинство статического режима (возможность получения высокой чувствительности аналитической методики)

компенсирует возникающие при этом затруднения - необходимость специальных мер по борьбе с „фонами“ и повышенной „памятью“ прибора.

3. Погрешность методики определения микроколичеств Ar

Общая погрешность методики - погрешность воспроизводимости - определялась по результатам повторных опытов (табл. 2). Данные табл. 2 показывают, что точность методики в основном определяется именно масс-спектрометрией. Несмотря на очевидные недостатки МИ-1305, общая погрешность анализа невелика. Этот вывод подтверждается также результатами определения Ar^{40} рад. в эталонной пробе биотита обр. 70А (табл. 3). Совпадение полученных в нашей лаборатории результатов со средним значением, принятым Комиссией по определению абсолютного возраста, вполне удовлетворительное, причем анализ был выполнен из сравнительно малых навесок (0.1 г).

Л и т е р а т у р а

- Д р у б е ц к о й Е.Р. Высоковакуумный индиевый затвор. Автореф. канд. дисс. Л., 1974.
- М и х а й л о в Г.В., К у л а к о в Ю.А. Исследование состава остаточных газов над напыленными пленками титана. - ПТЭ, 1963, № 6.
- Г о л с т и х и н И.Н., П р а с о л о в Э.М. Методика изучения изотопов благородных газов из микровключений в горных породах и минералах. - В кн.: Исследования минералообразующих растворов и расплавов по включениям в минералах. Под редакцией Ермакова Н.П., Хетчикова Л.Н. (Тр. ВНИИМС, т. 14). Александров, 1971, с. 86-99.

ИЗОТОПЫ ЛЕГКИХ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В МЕТЕОРИТАХ, ЗЕМЛЕ И АТМОСФЕРЕ. I

Первичные He, Ne и Ar в метеоритах

Настоящая работа является попыткой проследить историю изотопов самого легкого инертного газа – гелия. Она предпринята в связи с нахождением в газах эруптивных вулканов (Мамырин и др., 1969; Девиц и др., 1970; Толстихин и др., 1972) и в ксенолитах ультраосновного состава (Толстихин и др., 1972; Толстихин и др., 1974) гелия с аномально высоким (для Земли) изотопным отношением $He^3/He^4 \sim 10^{-5}$.

Наиболее примитивным веществом, доставляющим информацию о самых ранних, допланетных этапах развития Солнечной системы, являются метеориты. Нас, в частности, будут интересовать прежде всего оценки содержания и изотопного состава благородных газов в веществе, которое могло бы быть принятым за исходное для каменных оболочек Земли. Полученные на основании этих оценок данные будут использованы для обоснования природы изотопной аномалии гелия, для моделирования процесса дегазации Земли и изучения истории изотопов гелия в атмосфере.

В соответствии с этими задачами кратко рассмотрены классификация, химический состав, изотопный состав некоторых элементов, возраст метеоритов и подробнее – происхождение и содержание в них благородных газов.

1. Некоторые общие данные о каменных метеоритах

Каменные метеориты делятся на два основных класса – хондриты и ахондриты; последние являются сильно переработанным веществом, возможно, прошедшим планетарную стадию развития и сохранившим мало информации о процессе образования и составе примитивной материи.

Хондриты являются наиболее распространенным классом метеоритов (около 86% от общего числа упавших на Землю метеоритов); они характеризуются весьма близкими содержаниями главных элементов (Mason, 1962; Ringwood, 1966), подразделение их на основные классы проводится на основании сопоставления содержания окисленного и восстановленного железа. Этот критерий был впервые предложен Г.Прайором (Prior, 1916), и в последние годы его универсальность была подтверждена исследованиями многих авторов (Urey, Craig, 1953; Mason,

1963; Keil, Fredrikson, 1964, и др.). В соответствии с принятой классификацией (Вуд, 1971) хондриты делятся на углистые (практически все железо находится в окисленном состоянии), обыкновенные (амфотериты, гиперстеновые хондриты и бронзитовые хондриты - в порядке увеличения процента восстановленного железа) и энстатитовые (все железо находится в восстановленном состоянии или в виде FeS).

Проблема „построения“ Земли из вещества, аналогичного метеоритам, включает в число прочих химический, изотопный и хронологический аспекты.

Одним из наиболее существенных аспектов проблемы является сопоставление распространенности элементов, отличающихся особенностями поведения (летучесть) в процессах метаморфизма и дифференциации вещества.

Подробное сопоставление распространенности элементов в метеоритах и на Земле было сделано в работах А.П.Виноградова (1959, 1961). Содержание основных элементов в метеоритах различных типов примерно одинаково и удовлетворительно соответствует „пиролитовой“ мантии (две части ультраосновных пород + одна часть базальта) (Ringwood, 1966). Основное отличие заключается в содержании летучих элементов - воды, углерода, которыми обогащены углистые хондриты.

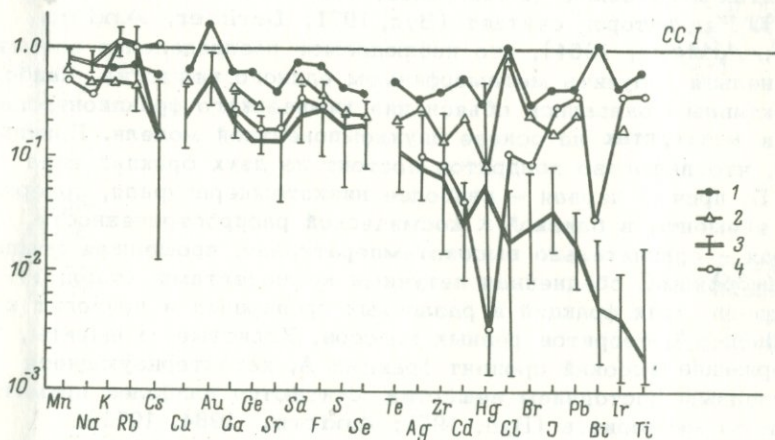


Рис. 1. Распространенность редких и рассеянных элементов в метеоритах и в веществе Земли относительно углистых хондритов CCI (Turekian, Wedepohle, 1961; Larimer, Anders, 1967).

1, 2 - углистые хондриты типа II и III соответственно;
3 - обыкновенные хондриты; 4 - Земля.

Т а б л и ц а 1

Температуры аккреции фракций А и Б в хондритах
(Larimer, Anders, 1967)

Класс метеоритов	Температура аккреции, °К	
	А	Б
Углистые хондриты I	315	
То же II	315	1300
" " III	400	1300
Энстатитовые хондриты I	400-470	1200
То же II	530-650	1300
Обыкновенные хондриты	530-650	1200

Содержание редких и рассеянных элементов в метеоритах разных классов (Laul et al., 1973; Larimer, Anders, 1967) приведено на рис. 1, на который нанесено также содержание соответствующих элементов в „пиролите“. За редким исключением (в особенности это относится к S, Se, Hg) наблюдается соответствие между распространенностью элементов в метеоритах и на Земле (Виноградов, 1961; Turekian, Wedepohl, 1961). Ряд авторов считает (Вуд, 1971; Larimer, Anders, 1967; Anders, 1964), что наблюдаемое распределение элементов нельзя получить метаморфизмом единого вещества. Наиболее эффективным оказалось объяснение химического фракционирования в метеоритах на основе двухкомпонентной модели. Принимается, что вещество хондритов состоит из двух фракций типа А и Б, причем первая — наиболее низкотемпературная, содержащая элементы в близкой к космической распространенности, вторая — сравнительно высокотемпературная, прошедшая стадию метаморфизма, обедненная летучими компонентами (табл. 1). Смещение этих фракций в различных пропорциях и приводит к появлению метеоритов разных классов. Углистые хондриты, содержащие высокий процент фракции А, характеризующиеся окисленным состоянием вещества, считаются наиболее примитивными из метеоритов (Вуд, 1971; Anders, 1964, 1971).

Космохимические исследования на изотопном уровне также (практически без исключения) свидетельствуют о возможности образования Земли из вещества метеоритов. Сказанное справедливо как для элементов, не склонных к разделению изотопов (Rankama, 1963), так и элементов, склонных к изотопному фракционированию — серы (Трофимов, 1949), углерода (Галимов, 1968), кислорода (Rankama, 1963; Донцова, 1964),

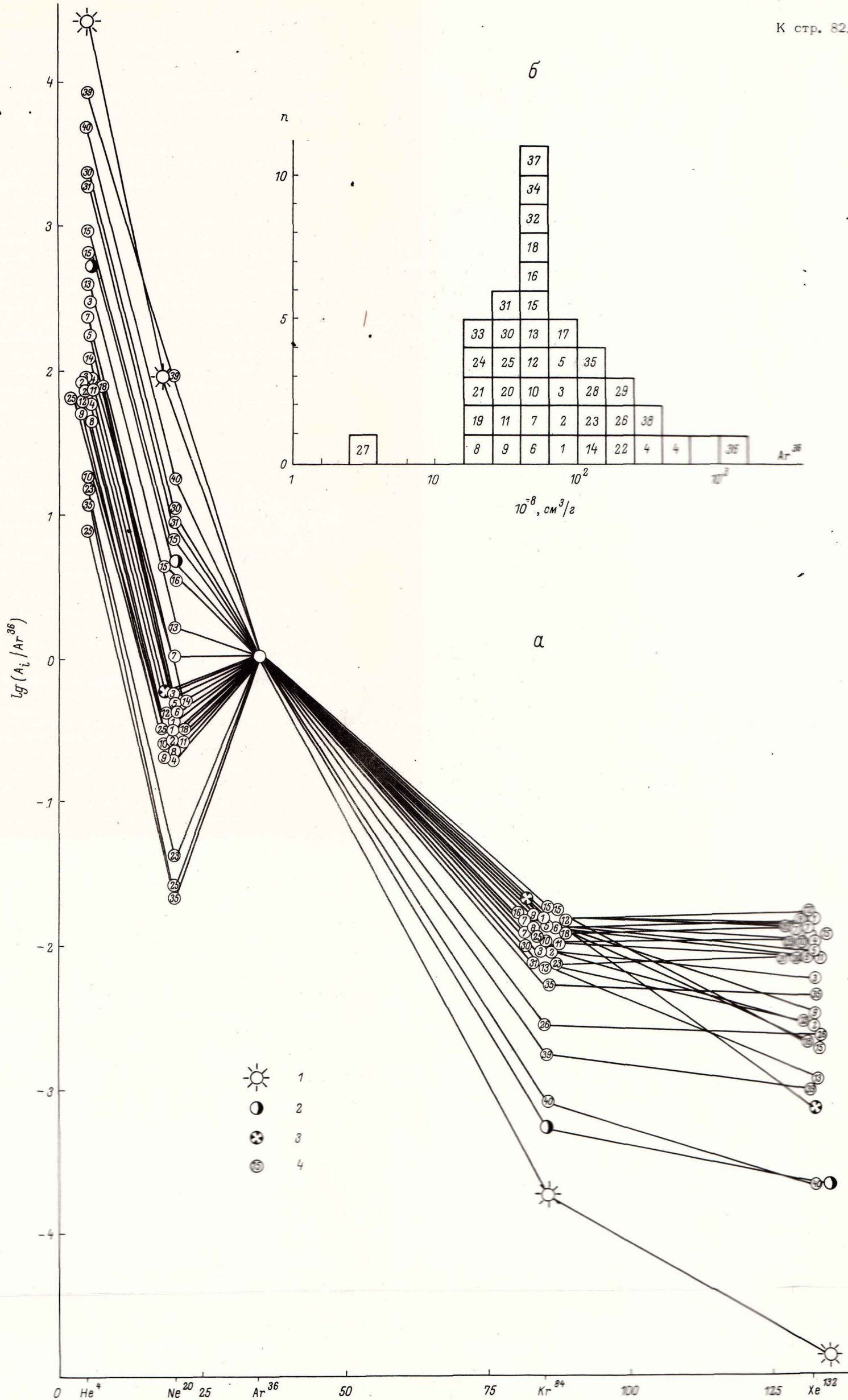


Рис. 2. Относительные содержания (A_i / Ar^{36}) благородных газов в метеоритах (а) и абсолютные содержания в них (n - число случаев) изотопа Ar^{36} (б).

1 - космическая распространенность (Аллер, 1963); 2 - образцы лунной почвы (Eberhardt et al., 1970); 3 - атмосфера Земли; 4 - метеориты (Mazor et al., 1970); углистые хондриты: 1 - Alais (C1), 2 - Ivuna (C1), 3 - Orgueil (C1, валовая проба), 3M - Orgueil (магнетит), 4 - Orgueil (силикатная фракция), 5 - Tonk (C1), 6 - Al Rais (C2) 7 - Борискино (C2), 8 - Cold Bokkeveld (C2), 9 - Erakot (C2), 10 - Essebi (C2), 11 - Haripura (C2), 12 - Mighei (C2), 13 - Murray (C2, силикатная фракция), 14 - Murray (C2, вал.), 15 - Nawapali (C2), 16 - Nogoyna (C2), 17 - Pollen (C2), 18 - Santa Cruz (C2), 19 - Allende (C4), 20 - Bali (C4), 21 - Coollidge (C4), 22 - Ефремовка (C3), 23 - Felix (C3), 24 - Grosnaja (C3), 25 - Kaba (C2), 26 - Kainsaz (C3), 27 - Karoonda (C4), 28 - Lance (C3), 29 - Leoville (C3), 30 - Mokoia (C2), 31 - Pseudo (St.) Caprais (C2), 32 - Ornans (C3), 33 - Renazzo (C2), 34 - Vigarano (C3), 35 - Warrenton (C3); урейиты: 36 - Dyalpur, 37 - Goalpara, 38 - Novo Urei; богатые газами метеориты: 39 - Faiete vill, 40 - Старое Песьяное, обрит.

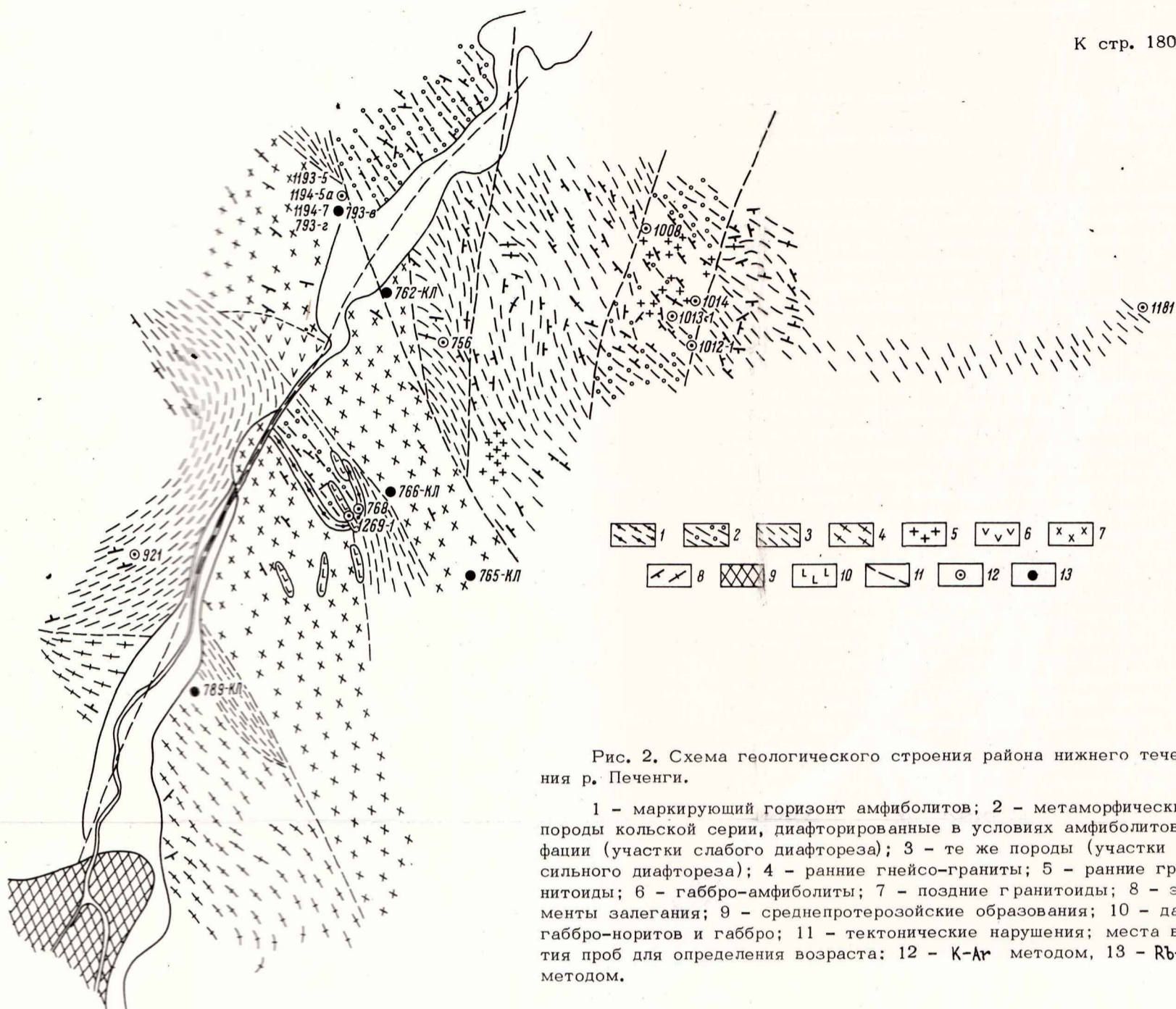


Рис. 2. Схема геологического строения района нижнего течения р. Печенги.

1 - маркирующий горизонт амфиболитов; 2 - метаморфические породы кольской серии, диафторированные в условиях амфиболитовой фации (участки слабого диафтореза); 3 - те же породы (участки сильного диафтореза); 4 - ранние гнейсо-граниты; 5 - ранние гранитоиды; 6 - габбро-амфиболиты; 7 - поздние гранитоиды; 8 - элементы залегания; 9 - среднепротерозойские образования; 10 - дайки габбро-норитов и габбро; 11 - тектонические нарушения; места взятия проб для определения возраста: 12 - K-Ar методом, 13 - Rb-Sr методом.

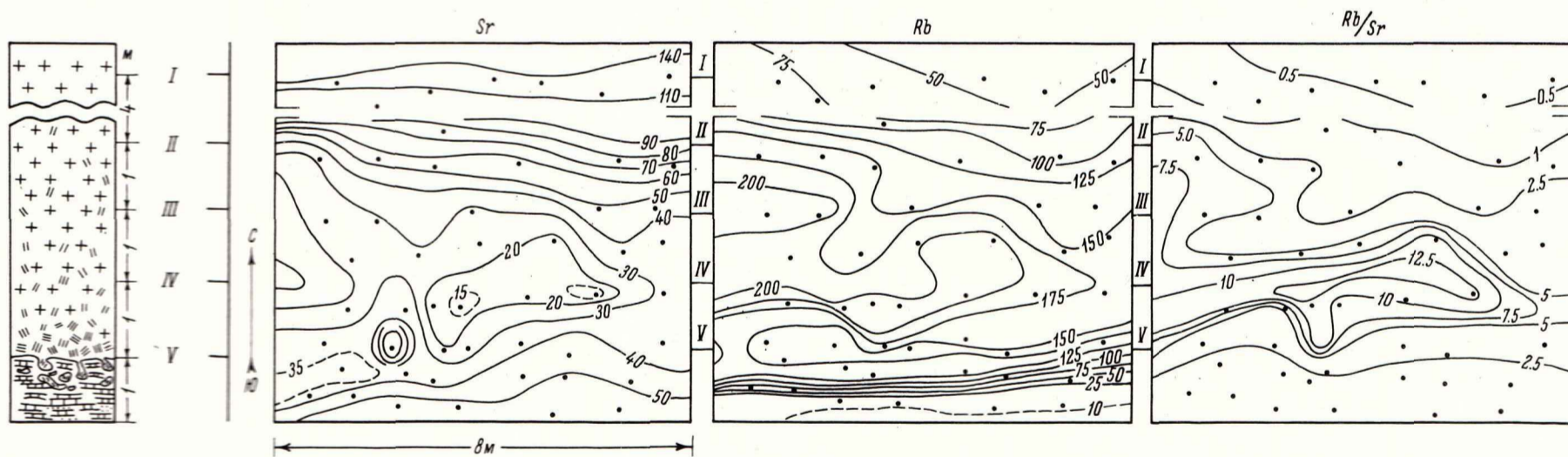


Рис. 2. Распределение содержаний Rb, Sr (г/т) и отношений Rb к Sr в изолиниях по площади детального опробования. О. Чапаншари (точки - места отбора проб). I-V - уровни опробования.

лития (Левский, 1973). Это же можно сказать и о радиоактивных элементах — уране (Старик и др., 1958), калии (Burnett et al., 1966), рубидии (Schumacher, 1956) и т.д. Изучение стабильных изотопов может, по-видимому, конкретизировать наши представления об „исходном“ веществе Земли. Так, Э.М. Галимов (1968) считает, что распределение изотопов углерода в изверженных породах коры трудно объяснить, если принять за исходное только вещество углистых хондритов; по его мнению, обыкновенные хондриты (возможно, и ахондриты) также принимали участие в формировании Земли.

Рассмотрим теперь кратко основные космохронологические представления. Если Земля возникла в результате аккреции метеоритного вещества, то, естественно, ее возраст не должен превышать возраст метеоритов.

Многочисленные космохронологические определения возраста затвердевания метеоритного вещества, выполненные разными методами, в целом хорошо согласуются между собой и приводят к величине 4.6–4.7 млрд лет (Bogard et al., 1967; Wasserburg, Burnett, 1969; Anders, 1971), причем приведенные значения справедливы для метеоритов разных классов (обыкновенные L и H хондриты, углистые хондриты, ахондриты). Для ряда железных метеоритов K-Ar методом получены более высокие значения: до $(7-8) \cdot 10^9$ лет. Промежуток времени между последними этапами синтеза элементов в галактической системе и образованием достаточно низкотемпературных тел, способных удерживать летучие компоненты (так называемый „интервал образования“ метеоритов), оценивается в 0.2 млрд лет (Reynolds, 1970).

Наиболее древние достаточно надежные значения радиологического возраста, полученные для образцов земных горных пород, составляют около $4 \cdot 10^9$ лет (Black et al., 1971; Moor-bath et al., 1972). Выполненный Р.Д. Расселом расчет модельного Rb^{207} - Rb^{206} возраста Земли привел к величине 4.500–4.550 млрд лет (Рассел, Рейнольдс, 1965). Интервал времени, в течение которого происходил рост Земли, оценивается из астрофизических соображений в 0.1 млрд лет (Сафронов, 1969).

Сравнивая приведенные выше результаты, можно сделать заключение, что они не противоречат модели, предусматривающей построение Земли из метеоритного вещества, и не накладывают ограничения на какие-либо определенные классы метеоритов. Полученные в течение последних лет возрастные данные для Луны (Papanastassiou, Wasserburg, 1971; Podosek et al., 1972; Husain et al., 1972) также в целом соответствуют этому заключению.

2. Особенности распределения благородных газов в метеоритах

Исследования процессов происхождения и космической истории вещества метеоритов в значительной степени базируются на результатах определения изотопного состава и содержания благородных газов в метеоритах. Известны (Шуколюков, Левский, 1972) радиогенные, космогенные и первичные (правильнее - захваченные) изотопы благородных газов в метеоритах. Настоящая работа - учитывая сформулированные выше задачи - будет посвящена исключительно захваченным благородным газам, впервые обнаруженным Э.К.Герлингом и Л.К.Левским (1956) в орбите „Старое Песьяное“, а затем и в ряде других метеоритов (Zähringer, Gentner, 1960; Stauffer, 1961). К настоящему времени проблеме захваченных благородных газов в метеоритах посвящены десятки работ (Pepin, Signer, 1965; Zähringer, 1968; Mazor et al., 1970; Шуколюков, Левский, 1972).

При рассмотрении природы благородных газов в метеоритах целесообразно разделить последние на три основные группы: богатые газами (БГМ); углистые и энстатитовые первого типа хондриты (УХ); обыкновенные хондриты. Остановимся вначале на основных тенденциях, характеризующих распределение благородных газов в метеоритах на элементном уровне, не касаясь пока различия в изотопном составе газов в разных метеоритах и классах метеоритов.

Богатые газами метеориты отличаются следующими основными особенностями.

а. Относительные содержания благородных газов в этих метеоритах близки к таковым в образцах лунной пыли и брекчии (рис. 2) и к космической распространенности. По абсолютным концентрациям благородных газов наиболее богатые газами метеориты также близки к образцам лунного грунта (рис. 3).

б. Богатые газами метеориты не относятся к какому-либо определенному петрологическому типу метеоритов (Pepin, Signer, 1965); среди них встречаются как хондриты, так и довольно редкие сильно дифференцированные ахондриты - орбиты. То же самое относится и к веществу лунной почвы - высокие концентрации редких газов характерны для зерен разного минералогического состава; общее содержание газов увеличивается по мере уменьшения размера зерен (Eberhardt et al., 1970).

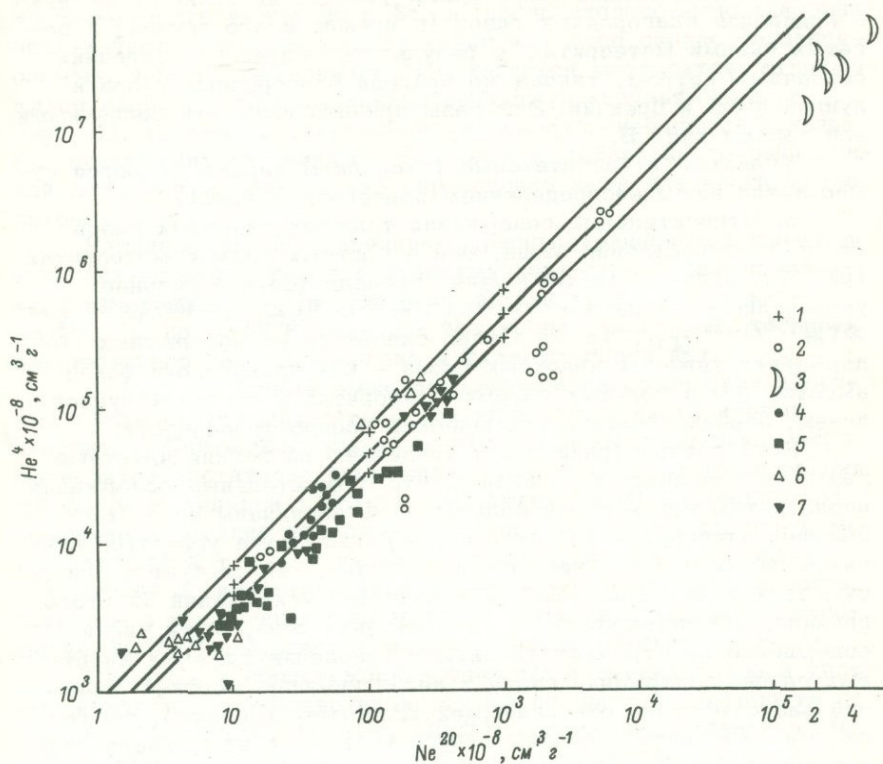


Рис. 3. Зависимость между содержанием He^4 и Ne^{20} в разнообразных космических объектах.

1 - современный солнечный ветер, эксперименты с фольгой (Geiss, 1971); 2 - богатые газами метеориты (Pepin, Signer, 1965); 3 - вещество с лунной поверхности (Eberhardt et al., 1970); углистые хондриты (Mazor et al., 1970): 4 - тип I, 5 - тип II, 6 - тип III (Оргей), 7 - тип III (Виргиния).

в. В рассматриваемых метеоритах благородные газы сосредоточены преимущественно в тонком поверхностном слое зерен (Eberhardt et al., 1966).

г. Отношение $\text{He}^4 / \text{Ne}^{20}$ в алюминиевой фольге, экспонированной на поверхности луны, оказалось весьма близким к таковому в богатых газами метеоритах и в лунной почве (Geiss, 1971) (рис. 3).

Все приведенные выше факты убедительно свидетельствуют о появлении благородных газов (и прежде всего легких) в богатых газами метеоритах, в результате облучения последних солнечным ветром; такова же природа благородных газов в лунной пыли и брекчии. Эти газы принято называть солнечными, или газами типа Б.

Углистые и энстатитовые I хондриты характеризуются существенно иным распределением благородных газов.

а. Относительные содержания тяжелых инертных газов Хе и Kr существенно выше, чем в богатых газами метеоритах (рис. 2), причем эта тенденция проявляется все сильнее с увеличением массы: $(Kr^{84}/Ar^{36})_{УХ} > (Kr^{84}/Ar^{36})_{БГМ}$; $(Xe^{132}/Ar^{36})_{УХ} \gg (Xe^{132}/Ar^{36})_{БГМ}$. То же можно сказать и об абсолютных содержаниях тяжелых инертных газов – как правило, они более высоки, чем в богатых газами метеоритах и образцах лунной почвы, нередко вопреки космической распространенности.

Если распространить эту тенденцию на легкие инертные газы, то следовало бы ожидать, что относительные содержания неона и тем более гелия должны быть подчинены ей в еще большей степени. Действительно, в большинстве углистых хондритов неона меньше, чем аргона. Однако, как следует из рис.2, существует довольно большое количество исключений из этого правила. Закономерность же в поведении содержаний гелия совершенно не отражает таковую в поведении тяжелых инертных газов: содержания гелия и неона связаны жесткой линейной зависимостью, объединяющей углистые хондриты, богатые газами метеориты, образцы лунной почвы и современного солнечного ветра (эксперименты с фольгой – Geiss, 1971) (рис.3). Несколько заниженное отношение He^4/Ne^{20} в образцах лунной почвы объясняется, по-видимому, процессом насыщения гелием поверхностного слоя зерен (Eberhardt et al., 1970).

Необходимо отметить, что при построении графиков (рис. 2 и 3) не учитывалось содержание в метеоритах радиогенного He^4 (небольшая поправка вносилась только на космогенный He^4). Отложенные на этих графиках концентрации He есть сумма захваченного и радиогенного гелия. Ряд авторов (Шуколюков, Левский, 1972; Pepin, Signer, 1965), нанося на график (рис. 2) относительные содержания He , сопровождали соответствующие точки стрелочками, указывающими на меньшие содержания захваченного гелия. Однако за время, равное возрасту метеоритов ($t \approx 4.6 \cdot 10^9$ лет), в них могло накопиться – при средних измеренных содержаниях урана $\sim 10^{-8}$ г/г (Fisher, 1972) и утроенных содержаниях тория – не более $3000 \cdot 10^{-8}$ см³. г⁻¹ радиогенного гелия. Это означает, что для большинства метеоритов (рис.2) добавки радиогенного гелия не были существенны; они не могли сильно повлиять и не повлияли

на зависимость между He и Ne, и, следовательно, попытки заннзть наблюдаемые содержания гелия являются скорее тенденциозными, чем обоснованными. Что касается метеоритов, отличающихся наиболее низкими концентрациями захваченных газов (рис. 3), то там действительно наблюдается небольшое завышение содержания He, видимо, связанное с добавкой его радиогенной компоненты; однако это справедливо лишь для части метеоритов.

Различие между тенденциями распространенности тяжелых и легких инертных газов в углистых хондритах также проявляется отчетливо (Pepin, Signer, 1965): если расположить метеориты по мере убывания в них неона (и гелия), то соответствующего убывания аргона и тяжелых газов нет.

б. Рассмотренные выше особенности распределения инертных газов характерны только для углистых и энстатитовых хондритов. Считалось, что газы распределены по матрице этих метеоритов достаточно равномерно. Более поздние исследования Джеффри и Андерса (Jeffery, Anders, 1970) поставили под сомнение последние утверждения. Ими было показано, что в метеорите Оргей тяжелые инертные газы практически целиком приурочены к силикатной фазе, а легкие — гелий, неон и часть аргона — к выделенному из метеорита магнетиту, причем отношение He^4/Ne^{20} оказалось близким к космическому.

Различие в происхождении тяжелых и легких газов в углистых хондритах отчетливо видно также на примере метеорита Нагойя (Neumann, Mazor, 1967): содержание первичных Xe и Kr в темноцветной фракции в 2 раза больше, чем в светлой, а содержание He^4 и Ne^{20} — более чем в 10 раз. Содержание Ar^{36} увеличивается в темноцветной фракции в 4–5 раз.

в. Опыты по выделению благородных газов из углистых хондритов при их ступенчатом нагреве в вакууме показали, что по крайней мере для некоторых из них характерен строго идентичный выход He^4 и Ne^{20} , что свидетельствует об одинаковом положении этих изотопов в кристаллической решетке минералов, входящих в состав метеорита (рис. 4). Существенно, что аналогичным поведением в процессе ступенчатого отжига характеризуются газы типа В и в образце лунного реголита (рис. 5). Ar^{36} занимает в углистых хондритах промежуточное положение — часть его выделяется „синхронно” с легкими инертными газами, большая же часть Ar^{36} выделяется при повышенных температурах (рис. 4). Заметим, что отношение корней квадратных из

масс изотопов $\sqrt{M_{He^4}} : \sqrt{M_{Ne^{20}}} : \sqrt{M_{Ar^{36}}} = 2 : 4.7 : 6$, т.е. если бы положение легких редких газов в метеорите было одинаковым, а потери обуславливались исключительно диффузией, то неон должен был бы выделяться скорее с Ar, чем с гелием.

Рис. 4. Выделение изотопов He^4 , Ne^{22} и Ar^{36} при ступенчатом отжиге углистого хондрита Нагойя (Black, 1972 b).

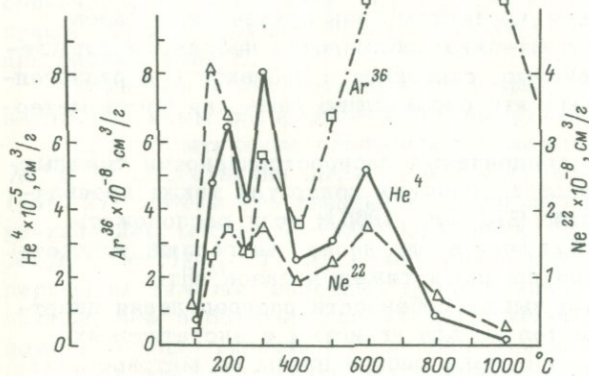
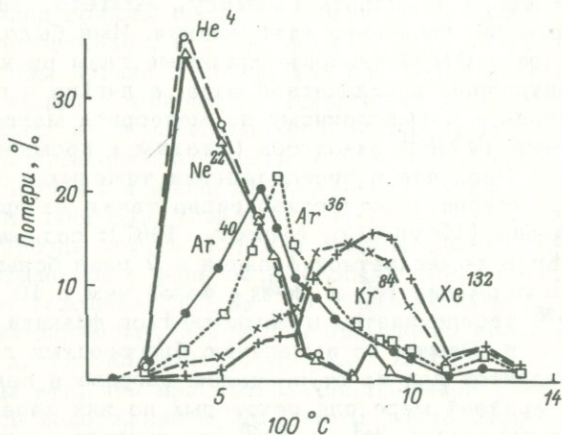


Рис. 5. Выделение изотопов благородных газов при ступенчатом отжиге лунного реголита (Vinogradov, Zadorozhny, 1972).



Подводя итог вышесказанному, отметим, что относительные и абсолютные содержания Kr и Xe в углистых и экстатитовых I хондритах существенно выше, чем в метеоритах — «носителях» газов типа В. Инертные газы в этих метеоритах принято называть планетарными (тип А). Однако если правомерность разделения на типы А и В для тяжелых инертных газов не вызывает сомнений, то вопрос о природе легких инертных газов отнюдь не ясен; рассмотренные выше экспериментальные данные свидетельствуют скорее о принадлежности He и Ne в углистых хондритах в основном к газам типа В. Как будет показано в дальнейшем, изотопные данные не противоречат подобной интерпретации.

Содержания захваченных благородных газов в обыкновенных хондритах, как правило, весьма малы – в том числе в метеоритах с высоким значением $K-Ar$ возраста (Zähringer, 1968), т.е. не претерпевших метаморфизма в течение последних $(4-4.5) \cdot 10^9$ лет. Подобные содержания не смогли бы обеспечить наблюдаемые в атмосфере Земли количества первичных инертных газов (табл. 4).

3. Распространенность изотопов легких инертных газов в метеоритах

Попытаемся выяснить теперь, не противоречит ли сделанное выше заключение о единой природе захваченных гелия и неона в метеоритах (газы Б) результатам изотопных исследований.

Изотопный состав метеоритного неона является, вероятно, ключом к решению этого вопроса.

Рейнольдс и Турнер (Reynolds, Turner, 1964), по-видимому, первыми предложили рассматривать двухкомпонентную диаграмму для изотопов неона с координатами Ne^{20}/Ne^{22} и Ne^{21}/Ne^{22} , на которой им удалось выделить первичную и космогенную компоненты в температурных фракциях хондрита Ренаццо. Позднее на эту диаграмму был нанесен неон богатых газом метеоритов и углистых хондритов; появился так называемый „неоновый треугольник“, позволявший разделять неон в углистых хондритах на первичные (А и В) и спалогенную (С) компоненты (рис. 6). Применение „неонового треугольника“ для интерпретации изотопного состава неона стало традиционным (Pepin, 1967; Mazar et al., 1970; Шуколюков, Левский, 1972).

Дальнейшее накопление экспериментальных данных привело к определенной дискредитации подобного подхода, во всяком случае при изучении наиболее интересующих нас углистых хондритов. Оказалось, что выделение фракции А на основе трехкомпонентной модели противоречит ряду экспериментально установленных фактов.

а. Несколько метеоритов оказались (рис. 6) вне треугольника АВС, что теоретически не должно было иметь места, если принятые значения исходных отношений для соответствующих типов неона справедливы.

б. В ряде метеоритов, характеризующихся распределением содержаний тяжелых инертных газов, типичных для группы А, неон в соответствии с принятой трехкомпонентной моделью попал в группу В. Подобное же несоответствие наблюдается и на изотопном уровне; так, неон в ряде углистых хондритов находится на стороне ВС неонового треугольника, т.е. относится

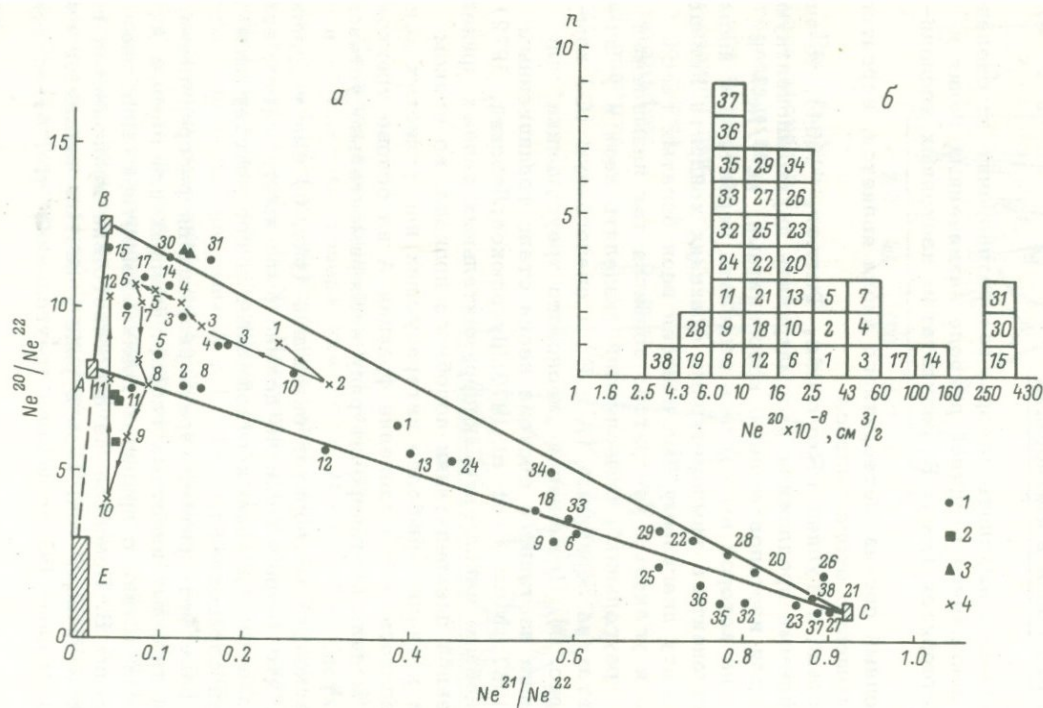


Рис. 6. Изотопы Ne в углистых хондритах..

а - изотопные отношения Ne^{20}/Ne^{22} и Ne^{21}/Ne^{22} : 1 - в метеоритах (число у знака - номер метеорита, см. рис. 2), 2 - в силикатной фракции метеорита Оргей, 3 - в магнетите метеорита Оргей, 4 - в температурных фракциях метеорита Оргей (число у знака, умноженное на $100^{\circ}C$, соответствует температуре извлечения Ne), B - в солнечном неоне, C - в спалогенном неоне, A и E - в планетарном неоне (Mazor et al., 1970; Jeffery,

Anders, 1970; Black, 1972b); б - гистограмма содержания Ne^{20} в метеоритах (числа в квадратах соответствуют номеру образца, n - число случаев).

к типу В, в то время как ксенон идентифицируется с газами А (Manuel et al., 1972). Это обстоятельство может быть интерпретировано двумя путями: либо сама модель неверна, либо неон типа В присутствует в хондритах с тяжелыми газами типа А. Последняя альтернатива подтверждает высказанное выше предположение о иной природе неона, чем тяжелых инертных газов, в углистых хондритах.

в. Исключительно важный для познания природы первичного неона результат был получен Блэком и Пепином (Black, Pepin, 1969). При ступенчатом отжиге газов из нескольких углистых хондритов оказалось, что при температурах около 1000°C выделяется неон с изотопным составом $Ne^{20}/Ne^{22} = 3 \div 4$, $Ne^{21}/Ne^{22} \approx 0.1$. Естественно, что эти температурные фракции резко выпадали из „неонового треугольника“. Дальнейшие исследования Блэка (Black, 1972a, 1972b) подтвердили эти результаты и привели автора к представлению о присутствии в метеоритах пяти (!) компонент неона (не считая космогенной). Отвлекаясь от не установленных пока твердо деталей, необходимо отметить, что не вызывает сомнения существование неонов В, С и Е — неона с низким изотопным отношением $Ne^{20}/Ne^{22} \approx 4$ (рис. 6). Новый „неоновый треугольник“ ВЕС позволяет удовлетворительно совместить рассмотренные выше несоответствия между изотопным составом неона и тенденциями в распространенности редких газов углистых хондритов. Действительно, как видно из рисунка, небольшая (20–30%) добавка неона Е к солнечному неону типа В позволяет снизить изотопное отношение Ne^{20}/Ne^{22} до типичного для неона А, не повлияв при этом существенно на He-Ne корреляцию (рис. 3).

г. Другой, не менее важный для познания природы неона в метеоритах, факт был установлен Джеффри и Андерсом (Jeffery, Anders, 1970), которые показали, что в хондрите Оргей содержание He и Ne в магнетите существенно, на порядок выше, чем в силикатной фракции; тяжелые инертные газы приурочены, напротив, к силикатной фракции; изотопный состав неона в магнетите соответствует неону В, а в силикатной фракции — близок к неону А (рис. 6). Однако детальное рассмотрение неона в силикатной фракции свидетельствует опять-таки об отсутствии „чистого“ неона А: между содержанием неона в ней и отношением (Ne^{20}/Ne^{22})_{перв} существует четкая линейная зависимость (рис. 7). Эта зависимость может быть объяснена, если допустить, что к небольшому количеству неона Е добавляется различное количество неона В (возможно, также связанного с сохранившимися при разборке метеорита зернышками магнетита). Заметим, что подобная, только несколько более „слабая“ (что вполне естественно) зависимость существует и для метеорита в целом.

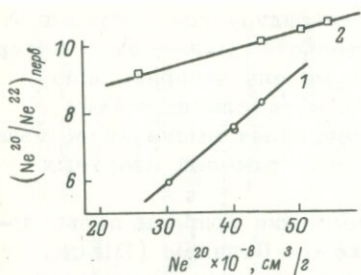


Рис. 7. Связь между содержанием Ne^{20} и отношением $(\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22})_{\text{перв}}$ в метеорите Оргей (Jeffery, Anders, 1970).

1 - силикатная фракция,
2 - метеорит в целом.

существенно лучше, чем неон В (рис. 6). С гелием ситуация несколько сложнее. Не исключено, что показанная на рис. 8, а зависимость существенно изменится при более корректном введении поправок на космогенный и радиогенный гелий, которые вводились авторами при вычислении отношения $(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{перв}}$. Так, метеориты 11, 8 отличаются от 30, 31 почти на два порядка меньшим содержанием He^4 . Авторы оценивают величину поправки на радиогенный гелий в метеоритах с низким содержанием He в 10–25%, принимая содержание урана $11 \cdot 10^{-9}$ г/г. Однако, как показал Фишер (Fisher, 1972), содержание урана в углистых хондритах изменяется от 5 до $35 \cdot 10^{-9}$ г/г, а в некоторых образцах достигает величин более $100 \cdot 10^{-9}$ г/г. Очевидно, что поправка на радиогенный He^4 может, таким образом, увеличиться до 50–75% и более; ее учет приведет к двух–трехкратному увеличению значений He^3/He^4 для гелия типа А. Заметим также, что поправки на космогенный He^3 вводились на основании осредненных данных без учета особенностей состава и истории конкретных метеоритов. Наконец, не исключено, что процесс миграции гелия из метеорита сопровождался изменением его изотопного состава. Таким образом, как сама зависимость (рис. 8,а), так и ее интерпретация не вполне очевидны – требуют проверки и уточнения – и не являются надежным доказательством существования He и Ne типа А.

Следствием предположения о различной природе легких (He , Ne) и более тяжелых благородных газов в углистых хондритах должно быть отсутствие четкой корреляции между ними.

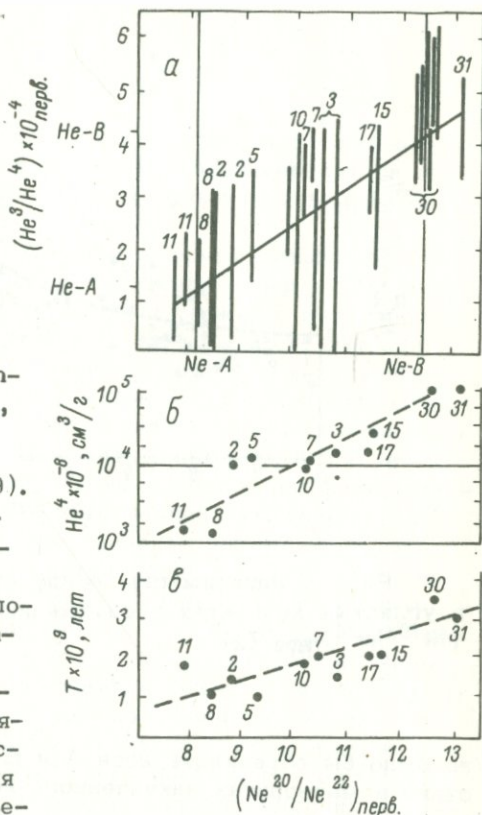
Рассмотрим теперь вопрос о корреляции между изотопным составом неона и гелия в углистых хондритах, установленной Андерсом и др. (Anders et al., 1970). Графики, приведенные на рис. 8, свидетельствуют о закономерном уменьшении изотопных отношений захваченных легких инертных газов с ростом потерь этих (и радиогенных) газов углистыми хондритами. Для неона такой характер связи между потерями и изотопным составом представляется вполне естественным: ведь неон Е с низким значением $\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22}$ удерживается веществом метеорита существенно лучше, чем неон В (рис. 6). С гелием ситуация несколько сложнее. Не исключено, что показанная на рис. 8, а зависимость существенно изменится при более корректном введении поправок на космогенный и радиогенный гелий, которые вводились авторами при вычислении отношения $(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{перв}}$. Так, метеориты 11, 8 отличаются от 30, 31 почти на два порядка меньшим содержанием He^4 . Авторы оценивают величину поправки на радиогенный гелий в метеоритах с низким содержанием He в 10–25%, принимая содержание урана $11 \cdot 10^{-9}$ г/г. Однако, как показал Фишер (Fisher, 1972), содержание урана в углистых хондритах изменяется от 5 до $35 \cdot 10^{-9}$ г/г, а в некоторых образцах достигает величин более $100 \cdot 10^{-9}$ г/г. Очевидно, что поправка на радиогенный He^4 может, таким образом, увеличиться до 50–75% и более; ее учет приведет к двух–трехкратному увеличению значений He^3/He^4 для гелия типа А. Заметим также, что поправки на космогенный He^3 вводились на основании осредненных данных без учета особенностей состава и истории конкретных метеоритов. Наконец, не исключено, что процесс миграции гелия из метеорита сопровождался изменением его изотопного состава. Таким образом, как сама зависимость (рис. 8,а), так и ее интерпретация не вполне очевидны – требуют проверки и уточнения – и не являются надежным доказательством существования He и Ne типа А.

Рис. 8. Связь между отношением $(\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22})_{\text{перв}}$ и $(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{перв}}$ (а), содержанием первичного He^4 (б) и возрастом метеоритов (1), определенным K-Ar методом (в).

Число у знака - номер метеорита (см. рис. 2).

В то же время ряд авторов (Pepin, Signer, 1965; Zähringer, 1968; Mazor et al., 1970) указывают на зависимость между отношениями $\text{Ne}^{20}/\text{Ar}^{36}$ и $\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22}$ (рис. 9). Не исключено, что эта зависимость кажущаяся. Присутствие в метеоритах неона В и Е закономерно приводит к появлению связи между содержанием Ne^{20} и отношением $\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22}$: чем меньше содержание Ne^{20} , тем заметнее влияние неона Е на изотопный состав неона. Деление содержания Ne^{20} на содержание Ar^{36} - величину, близкую к постоянной (см. рис. 2), равносильно лишь изменению масштаба по оси ординат. Характер зависимости при этом не изменится, что ясно видно из графика, представленного на рис. 9. Иными словами, возможно, что на рис. 9 отражена лишь связь между изотопами неона в углистых хондритах.

Подводя итог изложенным выше результатам, отметим, что современные данные по распределению изотопов легких редких газов в метеоритах могут быть интерпретированы следующим образом: в углистых и энстатитовых \downarrow хондритах присутствуют гелий типа В, неон типа В и Е и тяжелые инертные газы типа А; смещение изотопного состава неона В обусловлено присутствием в метеоритах небольшого количества (не более 20-30%) неона типа Е с изотопным отношением $\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22} < 4$ (возможно, "чистый" неон-22); $\text{Ne}^{21}/\text{Ne}^{22} \sim 0,02$. Природа неона Е пока неясна, и нет данных, на основании которых мож-



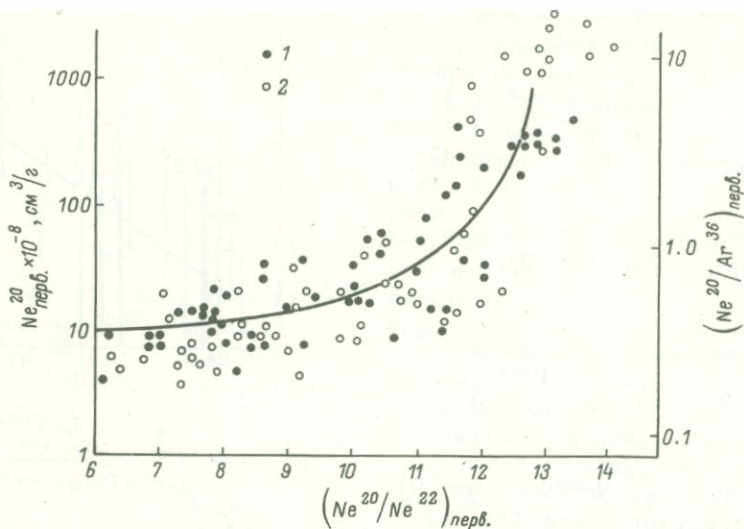


Рис. 9. Зависимость между отношением $(\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22})_{\text{перв}}$ в углистых хондритах и содержанием в них первичного Ne^{20} (1) и $(\text{Ne}^{20}/\text{Ar}^{36})_{\text{перв}}$ (2).

но было бы объединять неон А и Е; надежных данных о присутствии в метеоритах захваченного гелия типа А (или типа Е) также пока нет.

4. Об изотопном составе гелия, захваченного углистыми хондритами

При решении вопроса о величине изотопного отношения $(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{захв}}$ следующий подход представляется наиболее простым: наиболее близки к истинному отношению He^3/He^4 в тех метеоритах, в которых содержание захваченного гелия велико, а поправки на космогенный и радиогенный гелий сравнительно малы. В табл. 2 приведены содержания изотопов гелия разного происхождения в некоторых метеоритах с весьма высоким содержанием захваченных легких газов. Согласно данным табл. 2, захваченному гелию следует приписать отношение $\text{He}^3/\text{He}^4 = (3-4) \cdot 10^{-4}$. Заметим, что это отношение ощутимо выше, чем в сравнительно молодом (образцы лунного грунта) и современном (эксперименты с фольгой) солнечном ветре.

5. О механизме захвата благородных газов веществом углистых хондритов

В связи с приведенной выше интерпретацией данных о природе инертных газов возникает вопрос: не противоречат ли изложенные представления схемам, рассматривающим механизм внедрения благородных газов?

По целому ряду признаков наиболее примитивным веществом углистых хондритов считается филлосиликатная их фракция (Kerridge, 1972). Одним из возможных способов внедрения газов типа А в эту фракцию является, по-видимому, сорбция (Fanale, Cannon, 1972), которая хорошо объясняет элементарные распространенности редких газов в углистых хондритах, и прежде всего — отсутствие в них легких инертных газов типа А. Как показали Фанал и Каннон, содержание Ar, Kr и Xe в этих метеоритах может быть объяснено сорбцией при температуре 113°K и общем давлении газа в солнечной туманности 10^{-2} – 10^{-3} атм. Это давление считается наиболее приемлемым, по данным разных авторов. Что касается неона, то обеднение им метеоритов в процессе сорбции должно составлять ~1000 раз (относительно аргона), а гелий вообще не должен был сорбироваться. Наиболее сложным является вопрос о механизме удержания захваченных газов метеоритами. Сами авторы „сорбционной“ гипотезы считают, что необходимо объяснить, каким образом сорбированные на поверхности кристаллов газы проникают в глубь кристаллической решетки? Ведь первичные инертные газы выделяются из метеоритов при достаточно высоких температурах. Это объяснение, очевидно, не получается достаточно простым. Однако оно не требуется, если предположить, что сорбция происходила одновременно с аккрецией вещества метеоритов. Возможно, что определенную роль в удержании газов типа А играли соединения типа клатратных или силанов. Как показали Керридж и Веддер (Kerridge, Vedder, 1972), аккреция наиболее примитивной фракции углистых хондритов происходила преимущественно при слабых столкновениях частиц, движущихся в одном направлении, по близким орбитам. Возможно, что при столкновениях, необходимых для слипания частиц, выделялось маленькое количество энергии, недостаточное для нагрева вещества и десорбции газов с его поверхности.

Механизм, ответственный за появление гелия и неона (газов В) во фракциях углистых хондритов, пока неясен. По всей вероятности, их внедрение произошло благодаря облучению отдельных минералов древним солнечным ветром (по аналогии с богатыми газами метеоритами).

Т а б л и ц а 2

Содержание ($\times 10^{-8}$ см³/г) и изотопный состав захваченного гелия в углистых хондритах (Mazor et al., 1970)

Метеорит	Измеренные		Рассчитанные				He ³ /He ⁴ _{перв} 10 ⁻⁴	Возраст, x10 ⁹ лет (K-Ar метод)
	He ³	He ⁴	He ³ _c	He ⁴ _{рад.}	He ³ _{перв}	He ⁴ _{перв}		
Невапали	9.20	28570	0	370	9.20	28200	3.25	1.6
	11.8	31400	0	490	11.8	30910	3.80	2.1
	15.9	48290	0	490	15.9	47800	3.35	2.1
Мюррей	13.2	31200	2.3	660	10.9	30540	3.55	2.7
Мокойя	64.1	107500	18.9	1050	45.2	106450	4.25	3.7
	59.9	99000	19.1	1010	39.8	97990	4.05	3.6
Псевдосв. Кап-райз	60.4	115000	8.0	850	52.4	114150	4.6	3.0
	61.7	151000	0	850	61.7	150150	4.07	
Нагойя, темно-цветная фракция	16.0	48300	0	600	16.0	47700	3.35	2.5

П р и м е ч а н и е. Поправка на радиогенный гелий вводилась нами: содержание U принималось $1 \cdot 10^{-8}$ г/г, Th - $3 \cdot 10^{-8}$ г/г; (U + Th)-He возраст принимался равным K-Ar.

Вопрос о времени объединения разных фракций – носителей газов А и В (например, объединения магнетита с силикатной фракцией в Орgee) – пока не решен и, по-видимому, в настоящее время нет совокупности экспериментальных данных, достаточных для его решения. Следующее соображение может быть выдвинуто в пользу весьма большого возраста этого события: если бы фракция с газами В присоединялась к метеориту существенно позже времени аккреции, то существовала бы вероятность появления этой фракции и в обычных хондритах, прошедших стадию интенсивного метаморфизма; однако пока неизвестны хондриты с таким распределением благородных газов. Мы будем полагать, что объединение этих фракций произошло приблизительно в то же время, что и аккреция вещества в протопланетном облаке.

6. Благородные газы в примитивном веществе Земли

Изложенные выше результаты позволяют перейти к вопросу о природе первичных газов Земли и к оценкам начальных содержаний легких инертных газов (и прежде всего гелия) в ее примитивном веществе. При этом мы будем исходить из следующих положений: а) нерадиогенные изотопы благородных газов появились в атмосфере (в основном) вследствие дегазации вещества Земли; б) к настоящему времени большая часть первичных благородных газов мигрировала из твердой Земли в атмосферу (некоторые доводы, подтверждающие это положение, будут приведены в следующей работе); в) атмосфера Земли не теряла выделившиеся в нее благородные газы (кроме гелия).

Относительные содержания нерадиогенных благородных газов в атмосфере Земли наиболее близки к характерным для первичных газов в углистых хондритах (рис. 2), что было впервые отмечено в статье Зингера и Зюсса (Signer, Suess, 1963), а затем и в других работах (Wasson, 1969; Fanale, 1971). Следовательно, в формировании Земли принимало участие (хотя бы частичное) вещество, аналогичное углистым хондритам.

Это заключение подтверждается также данными об абсолютном содержании первичных газов в углистых хондритах и в веществе Земли (табл. 3). В табл. 3 представлены измеренные содержания первичных газов; между тем возраст большинства метеоритов, определенный по K-Ar методу, не превышает 3 млрд лет, т.е. имели место значительные потери летучих компонентов; таким образом, в начальный момент времени углистые хондриты, по-видимому, имели еще существенно большие

Т а б л и ц а 3

Содержание захваченных благородных газов в углистых хондритах и веществе Земли ($\times 10^{-8}$ см³/г)

	He ⁴	Ne ²⁰	Ar ³⁶	Kr ⁸⁴	Xe ¹³²
В углистых хондритах:					
минимальное	1,000	1.1	2.5	0,018	0,011
среднее . . .	10,00	8	50	0,6	0,4
максимальное	150,000	460	128	6,9	0,48
На 1 г Земли	400-1100	1.1	2.1	0,043	0,00154
На 1 г силикатной части Земли . .	600-1500	1,49	2,7	0,058	0,00208

содержания первичных газов. Начальные содержания первичных изотопов в веществе Земли (мантии Земли) рассчитывались путем деления их количества в атмосфере¹ на массу Земли (мантии)². Хотя полученные таким образом для Земли содержания и являются, естественно, минимальными, они, по-видимому, не очень сильно отличаются от истинных. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что для объяснения наблюдаемых на Земле концентраций достаточно менее 10% вклада вещества, аналогичного углистым хондритам.

Как уже отмечалось выше, содержания первичных газов в обыкновенных хондритах, как правило, малы и не превышают их минимальных концентраций в веществе Земли. Богатые газами метеориты также не могли обеспечить наблюдаемые в атмосфере первичные благородные газы, поскольку характер относительной распространенности захваченных газов в них существенно отличается от такового в атмосфере (рис. 2); весьма

¹ В атмосфере имеются следующие количества нерадио-генных изотопов благородных газов (в см³): Ne²⁰ - $6,6 \cdot 10^{19}$, Ar³⁶ - $1,25 \cdot 10^{20}$, Kr⁸⁴ - $2,58 \cdot 10^{18}$, Xe¹³² - $0,92 \cdot 10^{19}$ (Argon, helium and the Rare gases, 1961).

² Масса Земли составляет $5,976 \cdot 10^{27}$ г, ее силикатная часть - $4,42 \cdot 10^{27}$ г (Enciclopedia of Geochemistry, 1972).

Т а б л и ц а 4

Изотопный состав первичных благородных газов
(Левский, 1973)

Газ	Изотопные отношения	Тип газа		Атмосфера Земли
		А	В	
Ne	Ne^3 / Ne^4	?	$(3 \div 4) \cdot 10^{-4}$	-
Ne	Ne^{20} / Ne^{22}	4 (неон Е) 12-13 (неон В)	12-13	9.8
Ar	Ar^{36} / Ar^{36}	0.187-0.194	0.168-0.178	0.187
Kr	Kr^{78} / Kr^{86}	0.019	0.030	0.020
Xe	Xe^{124} / Xe^{130}	0.027	0.018	0.020
Xe	Xe^{126} / Xe^{130}	0.025	0.018	0.022

вероятно, что внедрение газов типа В в эти метеориты произошло после аккреции Земли, так как некоторые из них прошли планетарную стадию развития.

Таким образом, углистые (и экстатитовые I) хондриты являются единственным классом метеоритов, способным обеспечить наблюдаемые концентрации первичных газов в веществе Земли.

Дальнейшим усилением подобного представления является близость изотопных отношений первичных благородных газов в углистых хондритах и в атмосфере Земли (табл. 4), причем единственным существенным исключением является лишь изотопный состав атмосферного ксенона (подробнее об аномалии $Xe_{атм}$ см.: Шуколюков, Левский, 1973).

Некоторые не очень существенные отклонения в изотопном составе первичных газов атмосферы и средних значений, принятых для углистых хондритов, могут быть связаны с недостаточной представительностью совокупности исследованных образцов метеоритов или с разной историей развития земного и космического вещества.

Заметим, что изложенное выше представление о природе первичных благородных газов в атмосфере является наиболее простым, так как не требуется привлекать достаточно сложные и несоревешенные модели (Signer, Suess, 1963; Kuroda, Matiel, 1970), описывающие дефицит земной распространенности газов (для неона фактор дефицитности достигает 10^{-11}), ее дифференцированный характер ($Ne^{120}_{атм} < Ar^{36}_{атм}$) и т.д.

Таким образом, обзор литературных данных по распределению легких благородных газов в метеоритах приводит к сле-

дующему заключению, весьма существенному для дальнейших построений: первичные (захваченные) неон и гелий во всех классах метеоритов захвачены из единого нефракционированного источника, они связаны генетически и должны встречаться (и встречаются) в одном, близком к космическому соотношению. Среднее измеренное отношение $(\text{He}^4/\text{Ne}^{20})_{\text{перв}}$ в метеоритах (рис. 3) составляет ~ 400 . Однако, учитывая, что практически во всех образцах имели место потери захваченных газов и что в некоторых из них неон удерживался несколько прочнее, чем гелий, начальное отношение $(\text{He}^4/\text{Ne}^{20})_{\text{перв}}$ могло быть и несколько более высоким; например, согласно Камерону (Cameron, 1968), оно могло приближаться к 1000.

Это заключение позволяет достаточно надежно реставрировать начальную концентрацию первичного гелия в веществе Земли: $\text{He}^4_{\text{перв}} = (400 \div 1000) \cdot \text{Ne}^{20}_{\text{перв}} = (440 \div 1100) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. Если считать, что первичные газы связаны лишь с силикатной частью Земли, то содержание $\text{He}^4_{\text{перв}}$ составит $(600 \div 1500) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. В дальнейшем при построении количественной модели дегазации Земли и эволюции атмосферы будет использована начальная концентрация $\text{He}^4_{\text{перв}} = 750 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$ и изотопное отношение $(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{перв}} = 3 \cdot 10^{-4}$.

Л и т е р а т у р а

- Аллер Л. Распространенность химических элементов. М., 1963, с. 357.
- Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. Чтения памяти В.И.Вернадского. М., 1969, с. 20.
- Виноградов А.П. О происхождении вещества земной коры. - Геохимия, 1951, № 1, с. 1-32.
- Вуд Д. Метеориты и происхождение Солнечной системы. М., 1971, с. 190.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., 1968, с. 224.
- Герлинг Э.К., Левский Л.К. О происхождении инертных газов в каменных метеоритах. - ДАН СССР, 1956, т. 110, № 5, с. 750.
- Девирт А.Л., Каменский И.Л., Толстихин И.Н. Изотопы гелия и тритий в вулканических источниках. - ДАН СССР, 1971, т. 197, № 2, с. 450-452.
- Донцова Е.И. Опыт применения изотопных соотношений кислорода в геохимических исследованиях. В кн.: Химия земной коры. Под ред. А.П.Виноградова. М., 1964, с. 631-638.
- Кононов В.И., Мамырин Б.А., Поляк Б.Г., Хабарин Л.В. Изотопы гелия в газах гидратерм Исландии. - ДАН СССР, т. 217, № 1, 172-175.
- Крылов А.Я., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Мазина Т.И., Силин Ю.И. Изотопы гелия в коренных породах

- дна океана. - Геохимия, 1974, № 8, с. 1221-1226.
- Левский Л.К. Изотопы инертных газов в метеоритах и некоторые проблемы нуклеогенезиса. Автореф. докт. дисс. М., 1973, с. 47.
- Мамырин Б.А., Герасимовский В.И., Хабарин Л.В. Изотопы гелия в породах рифтовых зон Африки и Исландии. - Геохимия, 1974, № 5, с. 693-700.
- Мамырин Б.А., Толстихин И.Н., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л. Аномальный изотопный состав гелия в вулканических газах. - ДАН СССР, 1969, т. 184, № 5, с. 1197-1199.
- Рассел Р.Д., Рейнольдс Д.Х. Возраст Земли. - В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965, с. 37-49.
- Сафронов В.С. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М., 1969, с. 250.
- Старик И.Е., Петржак К.А., Шац М.М., Бак М.А., Семенюшин И.Н. Распространенность урана и его изотопный состав в метеоритах. - В кн.: Труды Пятой сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., 1958, с. 336-347.
- Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Басков Е.А., Каменский И.Л., Ануфриев Г.С., Суриков С.Н. Изотопы гелия в газах термальных источников Курило-Камчатской вулканической области. В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972, с. 405-414.
- Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В. Аномальный изотопный состав в некоторых ксенолитах. - Геохимия, 1972, № 5, с. 629-631.
- Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Эрлих Э.Н. Изотопный состав гелия в ультраосновных ксенолитах из вулканических пород Камчатки. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., 1974, с. 90-104.
- Трофимов А.В. Изотопный состав серы в метеоритах и земных материалах. - ДАН СССР, 1949, т. 66, с. 181-184.
- Шуколюков Ю.А., Левский Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., 1972, с. 336.
- Anders E. Origin, age and composition of meteorites. - Space Sci. Rev., 1964, v. 3, p. 583-714.
- Anders E. Meteorites and the early Solar system. - Ann. Rev. astron. astrophys., 1971, v. 9, p. 1-34.
- Anders E., Heymann D., Mazar E. Isotopic composition of primordial helium in carbonaceous chondrites. - Geochim. et cosmochim. acta, 1970, v. 34, p. 127-132.
- Argon, helium and the rare gases. Edit by G.A.Cook. Interscience Pub. N. Y.-London, 1961, p. 394.
- Black D.C. On the origins of trapped helium, neon and argon isotopic variations in meteorites. Gas-rich meteorites

- tes, Lunar soil and breccia. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972a, v. 36, N 3, p. 347-375.
- Black D.C. On the origins of trapped helium, neon and argon isotopic variations in meteorites. Carbonaceous meteorites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972b, v. 36, N 3, p. 377-394.
- Black L.P., Gale N.H., Moorbath S., Pankhurst R.J., McGregor V.R. Isotope dating of very early precambrian amphibolite facies gneisses from the Godthaad district, West Greenland. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1971, v. 12, N 3, p. 245-259.
- Black D.C., Pepin R.O. Trapped neon in meteorites. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1969, v. 6, N 5, p. 395-405.
- Bogard D.D., Burnett D.S., Eberhardt P., Wasserburg G.J. Rb^{87} - Sr^{87} isochron and K^{40} - Ar^{40} ages of the Norton County achondrite. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1967, v. 3, N 3, p. 179-189.
- Burnett D.C., Lippolt H.J., Wasserburg G.J. The relative isotopic abundance of K^{40} in terrestrial and meteoritic samples. - *J. Geophys. Res.*, 1966, v. 71, N4, p. 1249-1270.
- Cameron A.G.W. Origin and distribution of the elements. N.Y., 1968, 125 p.
- Eberhardt P., Geiss L., Graf H., Grögler N., Krähenbühl U., Schwaller H., Stetler A. Noble gas investigations of lunar rocks 10017 and 10071. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, v. 38, N 1, p. 97-120.
- Eberhardt P., Geiss J., Grögler N. Distribution of rare gases in the pyroxene and Feldspar of the Khor Temiki meteorite. - *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 1966, v. 1, N 1, p. 7-12.
- Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Science, Edit. by R.W. Fairbridge. N.Y., 1972, p. 1332.
- Fanale F.P. A case for catastrophic early degassing of the Earth. - *Chem. Geol.*, 1971, v. 8, N 2, p. 79-105.
- Fanale F.P., Cannon W.A. Origin of planetary primordial gas: the possible role of adsorption. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, v. 36, N 3, p. 319-329.
- Fisher D.E. Uranium content and radiogenic ages hypersthenic bronzite, amphoterite and carbonaceous chondrites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, v. 36, N 1, p. 15-33.
- Geiss J. On elemental and isotopic abundances in the solar wind. - In: Paper presented at the Añilomar Conference on the Solar wind, Bern, 1971, p. 50.
- Heymann D., Mazor E. Light-Dark structure and rare gas content of the carbonaceous chondrite Nagoja. - *J. Geophys. Res.*, 1967, v. 72, N 10, p. 2704-2707.
- Husain L., Schaeffer O.A., Sutter J.F. Age of Lunar anorthosite. - *Science*, 1972, v. 175, N 4020, p. 428-431.

- Jeffery P.M., Anders E. Primordial noble gases in separated meteoritic minerals. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, v. 34, p. 1175-1198.
- Keil K., Fredriksson K. The Fe, Mg and Ca distribution in coexisting olivines and rhombic pyroxenes in chondrites. - *J. Geophys. Res.*, 1964, v. 69, p. 3487-3515.
- Kerridge J. Cosmic abundance of Iron and nature of primitive material in meteorites. - *Nature*, 1972, v. 239, N 5366, p. 44-45.
- Kerridge J.E., Vedder J.F. Accretionary Processes in the Early Solar system; an experimental approach. - *Science*, 1972, v. 177, N 4044, p. 49-51.
- Kuroda P.K., Manuel O.K. Mass Fractionation and Isotope Anomalies in Neon and Xenon. - *Nature*, 1970, v. 227, N 5263, p. 1113-1116.
- Laul J.C., Ganapathy R., Anders E., Morgan J.W. Chemical fractionations in meteorites. Accretion temperatures of H, LL and E elements. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, v. 37, N 2, p. 329-359.
- Larimer J.W., Anders E. Chemical fractionation in meteorites. II. Abundance patterns and their interpretations. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, v. 31, p. 1239-1270.
- Manuel O.K., Wright R.J., Miller D.K., Kuroda P.K. Isotope compositions of rare gases in the carbonaceous chondrites Mokoia and Allende. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, v. 36, N 9, p. 961-985.
- Mason B. *Meteorites*. N.Y., 1962, p. 230.
- Mason B. Olivine composition in chondrites. - *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1963, v. 27, p. 1011-1023.
- Mazor E., Heymann D., Anders E. Noble gases in carbonaceous chondrites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, v. 34, N 7, p. 781-824.
- Moorbath S., O'Nions R.K., Pankhurst R.J., Gale N.H., McGregor V.R. Further Rb/Sr Age Determinations of Very Early Precambrian Rocks of the Godthaab District, West Greenland. - *Nature, Phys. Sci.*, 1972, v. 240, N 100, p. 78-82.
- Papanastassiou D.A., Wasserburg G.J. Rb/Sr ages of igneous rocks from the Apollo-14 mission and the age of the Fra Mauro Formation. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1971, v. 12, N 1, p. 36-49.
- Papanastassiou D.A., Wasserburg G.J. Rb/Sr ages of a Lunar-16 basalt and the model ages of lunar soils. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1972, v. 13, N 2, p. 368-374.
- Pepin R.O. Trapped neon in meteorites. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1967, v. 2, N 1, p. 13-18.
- Pepin R.O., Signer P. Primordial Rare Gases in Meteorites. - *Science*, 1965, v. 149, N 3681, p. 253-265.

- Podosek F.A., Huneke J.C., Wasserburg G.J. Gas-Retention and Cosmic-Ray Exposure Age of Lunar Rock 15555. - *Science*, 1972, v. 175, N 4020, p. 423-425.
- Prior G.T. On the genetic relationship and classification of meteorites. - *Min.Mag.*, 1916, v. 18, p. 26-44.
- Rankama K. *Progress in Isotope geology*. N.Y., 1963, p. 680.
- Reynolds J.H. Xenon Problem in Meteorites: A Review. - In: *Recent Developments in Mass-Spectroscopy*. Edit. by K. Ogata, T. Hayakawa, Univ. Park. Press, 1970, p. 594-607.
- Reynolds J.H., Turner G. Rare gases in the Chondrite Renazzo. - *J. Geophys. Res.*, 1964, v. 69, N 15, p. 3263.
- Ringwood A.E. Chemical evolution of terrestrial planets. - *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1966, v. 30, N 1, p. 41-104.
- Schumacher E. Age of meteorites by Rb^{87} - Sr^{87} method. - *Proc. 2-nd Conf. on Nuclear Processes in Geol. Setting*, 1955, p. 90 (уст. no: Rankama K. 1963. *Progress in Isotope geol.*, Intersci. Pub., N.Y., p. 680).
- Signer P., Suess H.E. Rare gases in the Sun, in the Atmosphere and in meteorites. - In: *Earth science and Meteorites*. Amsterdam, 1963, p. 241-272.
- Stauffer H. Primordial argon and neon in carbonaceous chondrites and urelites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1961, v. 24, p. 70-82.
- Turekian K.K., Wedepohle K.H. Distribution of the Elements in the Earth's Crust. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1961, v. 72, N 1, p. 175.
- Urey H.C., Craig H. The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, v. 4, N 1, p. 36-82.
- Vinogradov A.P., Zadorozhny J.K. Rare gases in the Regolith from the sea of Fortility. - *Space Research*, v. XII, Caspar, 1972, v. 1, p. 23-31.
- Wasserburg G.J., Burnett D.S. The status of isotopical age determinations of iron and stone meteorites. - In: *Meteorite Research*. Edit P.M. Millmann, Dordrecht-Holland, 1969, p. 467-469.
- Wason J.T. Primordial Rare gases in the atmosphere of the Earth. - *Nature*, 1969, v. 223, n. 5202, p. 163.
- Zähringer J. Rare gases in stony meteorites. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1968, v. 32, N 2, p. 209-237.
- Zähringer J., Genthner W. Uredelgase in einigen Steinmeteoriten. *Z. - Natur.*, 1960, v. 15a, p. 600-602.

ИЗОТОПЫ ЛЕГКИХ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В МЕТЕОРИТАХ, ЗЕМЛЕ И АТМОСФЕРЕ. II

Простейшая модель процесса дегазации Земли

В предыдущих работах (Толстихин и др., 1972, 1974) вопрос о происхождении изотопной аномалии вулканического гелия решался путем сопоставления выдвинутых ранее (Мамырин и др., 1969) гипотез (и следствий, из них вытекающих) с новыми экспериментальными, расчетными и литературными данными, т.е. методом „исключения“. В результате оказалось, что наиболее привлекательным является представление о существовании в мантии Земли первичного гелия, захваченного нашей планетой в период ее образования и до настоящего времени полностью не утерянного ею. Настоящая работа является первой попыткой прямого подтверждения этого предположения; она в значительной степени основана на результатах оценки начальных концентраций и изотопных отношений благородных газов в примитивном веществе Земли (см. стр. 78). В работе рассматривается простейшая модель процесса дегазации Земли, предложенная К.К.Турекьяном (Turekian, 1959, 1964), выбираются необходимые для расчетов параметры, обсуждаются наблюдения и критерии, использованные для сопоставления расчетных и экспериментальных данных, и результаты этого сопоставления. Особое внимание уделяется проблеме баланса изотопов гелия в атмосфере в связи с миграцией из Земли в атмосферу гелия с высоким изотопным отношением $He^3/He^4 = 10^{-5}$.

1. Модель процесса дегазации

Начиная с 50-х годов опубликовано довольно много работ, посвященных проблеме дегазации Земли. Вначале рассматривался преимущественно вопрос о миграции в атмосферу радиогенных изотопов Ar^{40} рад и He^4 рад (Shillibeer, Russel, 1955; Damon, Kulp, 1958; Turekian, 1959, 1964). В дальнейшем был поставлен вопрос и о природе первичных изотопов благородных газов в атмосфере Земли (Signer, Suess, 1963; Wason, 1969). Наметились два альтернативных подхода к этой проблеме: некоторые исследователи (Fanale, 1971) считают, что процесс дегазации носил катастрофически быстрый характер,

прошел сразу же за аккрецией Земли и к настоящему времени твердые оболочки Земли потеряли практически полностью летучие компоненты; другие отдадут предпочтение более спокойным, сравнительно „медленным“ моделям этого процесса (Turekian, 1964; Ozima, Kudo, 1972). Подробный анализ аргументов, выдвигаемых в защиту той или иной концентрации, выходит за рамки настоящей работы и будет сделан в дальнейшем; заметим только, что представление о быстром, завершившемся в далеком прошлом процессе дегазации противоречит довольно большому количеству геофизических и геохимических наблюдений и вряд ли может быть принято. К числу таких наблюдений относится, например, четко фиксируемый геохронологическими данными и наблюдаемый непосредственно в областях развития современного вулканизма рост континентов (Гамильтон, 1968), который неминуемо должен сопровождаться выносом к поверхности Земли и дегазацией глубинного вещества. Резкое различие в изотопном составе гелия мантии Земли и ее коры – безотносительно к природе мантийного гелия – также свидетельствует о продолжающемся в настоящее время процессе дегазации. Разделяемые в последнее время большинством исследователей представления о существенной роли конвекции в процессах тепло-массопереноса в мантии (Runcorn, 1965) приводят к заключению о сравнительно постоянной во времени температуре Земли (Tozer, 1970); следовательно, и интенсивность дегазации Земли должна изменяться во времени не очень резко.

Одна из первых количественных моделей, описывающая непрерывный, затухающий во времени процесс дегазации, была предложена К.К.Турекьяном (Turekian, 1959, 1964), который использовал дифференциальное уравнение первого порядка

$$\frac{dAr_E^{40}}{dt} = \lambda K^{40} - \Lambda Ar_E^{40} \quad (1)$$

Принимая современное содержание калия в мантии Земли и ее коре соответственно $8.8 \cdot 10^{-4}$ и $48 \cdot 10^{-4}$ г/г и считая, что дегазация коры завершилась 3 млрд лет тому назад, Турекьян показал: 80% Ar^{40} рад выделилось в атмосферу из мантии и не более 20% – из коры; наблюдаемое в атмосфере количество аргона может быть получено при скорости дегазации $\Lambda = 0.0281 \cdot 10^{-9}$ лет⁻¹; более 90% Ar^{40} рад сохранилось в твердых оболочках Земли. Высокая сохранность аргона приводит к среднему значению возраста пород мантии ~ 4 млрд лет, что не согласуется с выполненными позднее многочисленными определениями возраста гипербазитов предположительно мантийного происхождения (Funkhouser, Noughton, 1968). Впоследствии японские исследователи (Ozima, Kudo, 1972) показали, что

соответствие получаемых при использовании этой модели результатов с геохронологическими данными может быть достигнуто при больших значениях константы дегазации $\Lambda = 0.85 \cdot 10^{-9} \text{ лет}^{-1}$.

В настоящей работе использована модель, в принципе аналогичная предложенной К.К.Турекьяном, которая описывает следующие события: во время своего образования ($t = 0$) Земля имела начальные концентрации первичных изотопов благородных газов Ar^{36}_0 , Ne^{20}_0 , He^4 перв, 0 и радиоактивных изотопов K^{40}_0 , U^{238}_0 , U^{235}_0 , Th^{232}_0 ; в этот же момент времени началось накопление радиогенных изотопов Ar^{40} и He^4 рад; с течением времени газы терялись веществом Земли и переходили в состав атмосферы с постоянной скоростью Λ ; ¹ изотопы He^4 и He^3 непрерывно покидали атмосферу с различными скоростями $\Lambda_4 < \Lambda_3$; кроме того, в атмосфере непрерывно со скоростью β_3 образуется He^3 .

Расчеты выполнялись для гипотетического грамма вещества Земли и находящегося с ним в „равновесии“ объема атмосферы. Для получения общего количества газов в атмосфере необходимо полученный результат умножить на массу Земли ($M_E = 5.97 \cdot 10^{27} \text{ г}$) или на массу ее силикатной части ($M_S = 4.42 \times 10^{27} \text{ г}$).

Приведенная выше схема может быть выражена в виде следующей системы дифференциальных уравнений первого порядка с соответствующими начальными условиями.

Для Земли (индекс E) изменения содержаний соответствующих изотопов определяются уравнениями (2-11).

$$\frac{d \text{Ar}^{36}_E}{dt} = -\Lambda \text{Ar}^{36}_E, \quad (2)$$

с начальными условиями:

$$t = 0, \quad \text{Ar}^{36}_E = \text{Ar}^{36}_{E,0}. \quad (3)$$

Уравнения, аналогичные (2, 3), могут быть написаны для Ne^{20}_E и $\text{He}^4_{E, \text{перв}}$

$$\frac{d}{dt} (\text{Ar}^{40}_E) = \lambda_{40} \cdot \text{K}^{40}_{\text{Ar}} - \Lambda \text{Ar}^{40}_E, \quad \text{где } \text{K}^{40}_{\text{Ar}} = \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_\beta} \text{K}^{40}, \quad (4)$$

с начальными условиями:

$$t = 0, \quad \text{Ar}^{40}_E = 10^{-4} \cdot \text{Ar}^{36}_E, \quad \text{K}^{40}_{\text{Ar}} = \text{K}^{40}_{\text{Ar},0}. \quad (5)$$

¹ Миграция в атмосферу „радиогенного“ He^3 не учитывалась, так как вклад этого процесса пренебрежимо мал (Johnson, Axford, 1969).

$$\frac{d}{dt}(\text{He}^4)_{\text{рад}, E} = 8\lambda_{238} U^{238} + 7\lambda_{235} U^{235} + 6\lambda_{232} \text{Th}^{232} - \Lambda \text{He}^4_{\text{рад}, E}, \quad (6)$$

с начальными условиями:

$$t=0, \text{He}^4_{\text{рад}, E} = 0, \quad U^{238} = U_0^{238}, \quad U^{235} = U_0^{235}, \quad \text{Th}^{232} = \text{Th}_0^{232} \quad (7)$$

Для атмосферы (индекс А) изменения содержаний соответствующих изотопов определяются уравнениями (8-11).

$$\frac{d}{dt} \text{Ar}^{36}_A = \Lambda \text{Ar}^{36}_E. \quad (8)$$

Уравнения, аналогичные (8), справедливы для Ne^{20}_A и Ar^{40}_A .

$$\frac{d}{dt}(\text{He}^4)_A = \Lambda(\text{He}^4_{\text{перв}, E} + \text{He}^4_{\text{рад}, E}) - \Lambda_4 \text{He}^4_A, \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt}(\text{He}^3)_A = \Lambda_3 \cdot 10^{-4} \text{He}^4_{\text{перв}, E} - \Lambda_3 \text{He}^3_A + \rho_3. \quad (10)$$

Начальные условия для уравнений (8-10) одинаковы: при $t = 0$

$$\text{He}^3 = 0, \quad \text{He}^4 = 0, \quad \text{Ar}^{36} = 0. \quad (11)$$

При постоянной Λ все приведенные выше уравнения имеют решения.

Вычисления выполнялись на ЭВМ БЭСМ-4 по программе, позволявшей как проводить вычисления по точным формулам, так и решать уравнения (2-11) путем численного интегрирования в случае переменного $\Lambda = \Lambda(t)$.

2. Параметры и пределы их изменения

Для выполнения расчетов необходимо задать численное значение параметров, к которым относятся: содержания радиоактивных элементов и константы их распада; исходные содержания и изотопные отношения первичных благородных газов в веществе Земли; скорость потерь благородных газов Землей; скорость потерь He^4 и He^3 атмосферой Земли и скорость образования He^3 в атмосфере; время, в течение которого происходила дегазация Земли.

Оценки современных содержаний радиоактивных элементов и пределы их изменения приведены в табл. 1.

Критический анализ разнообразных данных, приведенных

Т а б л и ц а 1

Содержания радиоактивных элементов (г/т)

Вещество	K	U	Th	Автор
Космическая распространённость . . .	400	0.02	0.05	Аллер, 1963
Хондриты	880	0.011	0.043	Turekian, 1964
То же	850	0.005-0.06	0.039	Виноградов, 1961
" "	-	0.010-0.020	-	Fisher, 1972
" "	845	0.011	0.04	Wasserburg et al., 1964
Ахондриты	430-9	0.081-0.0021	0.51-0.006	То же
Земля	225	0.033	0.12	" "
То же	130+40	0.012	0.035	Larimer, 1971
Образцы предположительно мантийного происхождения . . .	54	0.018	0.055	Wakita et al., 1967
Земля	100÷800	0.005÷0.05	0.015÷0.15	Настоящая работа

в табл. 1, выходит за рамки настоящей работы; оценка „истинных“ средних содержаний радиоактивных элементов в веществе Земли представляет собой сложнейшую проблему, поскольку нет достаточно определенных ответов на целый ряд вопросов, например: насколько справедлива экстраполяция полученных для метеоритов результатов на вещество Земли, которое, возможно, частично претерпело дифференциацию на протопланетном этапе? Насколько неопределенны тепловые модели Земли и следует ли считать радиоактивный распад элементов единственным источником тепла Земли (Runcorn, 1972)? Насколько исследуемые гипербазиты действительно представляют недифференцированные вещества мантии? Пределы (табл. 1) выбраны таким образом, чтобы они включали большинство представленных в таблице значений.

Использовались следующие изотопные отношения радиоактивных элементов и константы их распада:

$$K^{40}/K = 0.0119\%,$$

$$\lambda_e = 0.550 \cdot 10^{-10} \text{ и } \lambda_\beta = 4.72 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}; U^{235}/U^{238} = 1 : 137.8, \lambda_{238} = 1.54 \cdot 10^{-10}, \lambda_{235} = 9.71 \cdot 10^{-10} \text{ и } \lambda_{232} = 0.498 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1} \text{ (Гамильтон, 1968)}. \quad (12)$$

Вопрос о содержании и изотопном составе первичных благородных газов в примитивном веществе Земли был подробно рассмотрен ранее (см. стр. 78); ниже будут приведены лишь некоторые необходимые для дальнейшего изложения результаты. Если считать, что скорость дегазации Земли была достаточно велика и первичные газы мигрировали из твердой Земли в атмосферу практически нацело, то минимально возможные начальные концентрации могут быть получены делением наблюдаемых в настоящее время в атмосфере количеств первичных изотопов на массу Земли (ее силикатной части). В этом случае исходное содержание первичного $\text{Ar}^{36}_{E,0}$ может быть принято $2.7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$, $\text{Ne}^{20}_{E,0} \approx 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. Если же исходить из хорошей сохранности благородных газов в веществе Земли, то эти значения могут быть в несколько раз увеличены. Заметим, что если вопросы о природе изотопной аномалии земного гелия и влияния гелия с высоким изотопным отношением $\text{He}^3/\text{He}^4 \sim 10^{-5}$ на его изотопный состав в атмосфере будут решены при минимальных, приведенных выше начальных концентрациях, то это решение будет справедливо и для больших концентраций. Поэтому в дальнейшем при расчетах будут использоваться минимальные содержания $\text{Ar}^{36}_{E,0}$, $\text{Ne}^{20}_{E,0}$. Для оценки начальных содержаний $\text{He}_{\text{перв},0}$ подобный подход, естественно, неприемлем, поскольку гелий теряется атмосферой и, согласно Николе (Nicolet, 1957), он обновился в атмосфере за время эволюции Земли более 2000 раз. В этом случае можно использовать установленное для всех космических объектов постоянство отношения $(\text{He}^4/\text{Ne}^{20})_{\text{перв},0} \approx 400 \pm 1000$. Используя это отношение и содержание $\text{Ne}^{20}_{E,0} = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$, получим, что начальная концентрация первичного гелия составляла $(600-1500) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$; в дальнейшем при расчетах будем принимать:

$$\text{He}^4_{\text{перв}} \geq 500 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}. \quad (13)$$

Использовались следующие изотопные отношения первичного гелия

$$(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{перв}} = 3 \cdot 10^{-4} \quad (14)$$

и аргона

$$(\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36})_{\text{перв}} = 10^{-4}. \quad (15)$$

Диапазон изменения скорости дегазации Земли Λ выби-
рался с учетом предшествующих работ (Turekian, 1959, 1964;
Ozima, Kudo, 1972):

$$0 < \Lambda \leq 1 \cdot 10^{-9} \text{ лет}^{-1}. \quad (16)$$

Заметим, что дальнейшее увеличение Λ , по-видимому, не имеет смысла, так как уже при $\Lambda = 10^{-9} \text{ лет}^{-1}$ более 90% первичных и радиогенных газов перейдет в состав атмосферы. Неясным является вопрос: можно ли применять одну и ту же константу дегазации для всех трех газов? Его решение зависит от того, какой физический процесс контролирует потери редких газов мантией Земли. Если этот процесс имеет что-либо общее с диффузией, то естественно полагать, что $\Lambda_{\text{He}} > \Lambda_{\text{Ar}}$. Если же вслед за Турекьяном считать ответственным за дегазацию Земли механизм конвекции, то аргон и гелий, возможно, теряются с примерно одинаковой скоростью. В общем случае принимаем

$$\Lambda_{\text{He}} \geq \Lambda_{\text{Ne}} \geq \Lambda_{\text{Ar}}. \quad (17)$$

За время эволюции атмосферы принимаем время, равное возрасту Земли

$$T = 4.65 \text{ млрд лет}. \quad (18)$$

Перейдем теперь к оценкам оставшихся параметров (Λ_3 , Λ_4 и ρ_3), связанных с особенностями эволюции изотопного состава и содержания гелия в атмосфере Земли. Вопрос о содержании и изотопном балансе гелия в атмосфере Земли уже длительное время обсуждается в литературе (Nicolet, 1957; Sheldon, Kern, 1972) и до сих пор не решен.

Оценки современного потока He^4 из Земли в атмосферу (этот поток является основным „поставщиком“ He^4 в атмосферу), выполненные независимо разными авторами (Shillibeer, Russel, 1955; Turekian, 1959; Mac Donald, 1963; Wasserburfig et al., 1963), согласуются вполне удовлетворительно и составляют $\sim 10^6 \div 3 \cdot 10^6 \text{ ат/см}^2 \cdot \text{сек}$. Если считать содержание гелия в атмосфере в течение последних геологических периодов постоянным, то среднее время жизни атома He^4 в атмосфере составляет $(1.2 \div 3.6) \cdot 10^6 \text{ лет}$, что соответствует $\Lambda_4 \approx (0.20 \div 0.60) \cdot 10^{-6} \text{ лет}^{-1}$. В настоящей работе принимались следующие значения Λ_4 :

$$\Lambda_4 = 0.27, 0.81, 2.43 \cdot 10^{-6} \text{ лет}^{-1}. \quad (19)$$

В то же время, согласно наиболее развитой теории термальных потерь гелия атмосферой (Nicolet, 1957; Mac Donald, 1963) и современным моделям термопаузы, учитывающим информацию с искусственных спутников Земли, потери He^4 атмосферой составляют лишь $6 \cdot 10^4$ ат/см²·сек. (Mac Donald, 1963). Таким образом, He^4 должен накапливаться в атмосфере. Можно предположить, однако, что температура термопаузы в среднем (за длительный период времени) несколько выше, чем следует из наблюдений, выполненных в последнее десятилетие. Такое предположение дало бы возможность согласовать потери He^4 Земли и атмосферой, т.е. формально получить баланс He^4 в атмосфере Земли. Однако, если рассматривать вопрос на изотопном уровне, то даже такое формальное решение становится неприемлемым. Скорость диссипации He^3 , согласно теории термальных потерь, существенно превосходит таковую для He^4 ; по тщательным оценкам, выполненным разными авторами (Flam et al., 1962; Kockrats, Nicolet, 1962; Mac Donald, 1963), наиболее вероятным является отношение $\Lambda_3/\Lambda_4 = 25 \div 40$. В настоящей работе при расчетах использовались следующие значения:

$$\Lambda_3/\Lambda_4 = 10; 30; 90. \quad (20)$$

Если исходить из баланса He^4 в атмосфере, то при таких соотношениях скоростей диссипации He^3 должен был бы практически нацело покинуть атмосферу, а изотопное отношение He^3/He^4 было бы существенно ниже, чем наблюдаемое $1.4 \cdot 10^{-6}$ (Мамырин и др., 1970). Если же считать, что существует баланс He^3 в атмосфере, то He^4 должен был бы накапливаться в ней и его содержание было бы существенно выше современного. Это противоречие привело к поискам нетермального механизма потерь гелия атмосферой Земли (Wilson, 1962; Axford, 1968) и к построению сложных моделей эволюции, исходящих из отсутствия баланса гелия в атмосфере (Sheldon, Kern, 1972). Необходимо отметить, что все выполненные ранее исследования не учитывали, что источником He^3 (гелия с более высоким, чем в атмосфере, отношением He^3/He^4) являются глубинные недра Земли (Мамырин и др., 1969; Толстихин и др., 1972а, 1972в, 1974). Так, Джонсон и Аксфорд (Johnson, Axford, 1969) провели наиболее детальный анализ вклада различных источников в баланс изотопа He^3 в атмосфере; они оценили вклад солнечного ветра, ядерных реакций в атмосфере (протекающих под действием космических лучей), космической пыли и т.д. и получили суммарную скорость накопления He^3 в атмосфере $\rho_3 = 4.83$ ат/см²·сек., что с учетом принятой в настоящей работе нормировки составляет $\rho_3 = 0.15$ ат/г·год.

Авторы оценивают возможную ошибку своих расчетов в 50%; перекрывая это значение, принимаем для расчетов следующие величины P_3 :

$$P_3 = 0.05, 0.15, 0.50 \text{ ат/г.год.} \quad (21)$$

Настоящая работа является первой попыткой количественно оценить вклад нового источника — мантии Земли — в изотопный баланс гелия в атмосфере. Не окажется ли он больше, чем полученное Джонсоном и Аксфордом значение, и нельзя ли, привлекая этот новый источник, объяснить изотопный состав гелия в атмосфере общепринятым механизмом термальных потерь? Определенное суждение по этим вопросам может быть получено на основании представленных ниже результатов модельных расчетов.

3. Наблюдения и критерии для выбора решения

Для нахождения решения необходимо определить совокупность надежно установленных экспериментальных данных (наблюдений) и критерии, позволяющие считать расчеты и наблюдения согласующимися. Набор параметров, для которых результаты расчетов совпадают с наблюдениями в пределах требуемой точности, будем называть решением. Наличие решений свидетельствует о возможности описывания процесса дегазации использованной моделью. Заметим, что наличие решений не говорит о единственности модели, т.е. сделанные на основании подобных расчетов заключения можно считать лишь возможными, но не доказанными.

К числу наиболее надежных независимых наблюдений следует отнести:

изотопный состав аргона

$$\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36} = 296, \quad \text{Ar}^{36}/\text{Ar}^{38} = 5.35, \quad (22)$$

гелия

$$\text{He}^3/\text{He}^4 = 1.399 \cdot 10^{-6} \quad (23)$$

и содержание в атмосфере Земли

$$\begin{aligned} \text{Ar}_A^{36} &= 2.1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}; & \text{He}_A^4 &= 0.35 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}; \\ \text{Ne}_A^{20} &= 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}. \end{aligned} \quad (24)$$

Примем, что решение не должно отличаться от этих значений больше чем на $\pm 10\%$.

Опыт изотопной геохимии аргона, связанный преимущественно с K-Ar датированием, позволяет констатировать, что в породах, минералах и газах Земли не встречен аргон с отношением Ar^{40}/Ar^{36} , существенно меньшим, чем в атмосфере. Исключения составляют результаты, полученные при анализе выпадающей на Землю космической пыли; однако вклад газов, выделяющихся из космического вещества в атмосферу Земли, мал, и им можно пренебречь. Таким образом, для подавляющего числа наблюдений справедливо неравенство:

$$(Ar^{40}/Ar^{36})_E > (Ar^{40}/Ar^{36})_A. \quad (25)$$

Наблюдаемое изотопное отношение He^3/He^4 в вулканических газах колеблется в интервале $(0,7 \div 3,0) \cdot 10^{-5}$. По мере подъема газа к поверхности Земли могла произойти добавка гелия из пород коры ($He^3/He^4 \sim 3 \cdot 10^{-8}$) и из вадозных вод ($He^3/He^4 = 1,4 \cdot 10^{-6}$), приведшая к уменьшению мантийного отношения He^3/He^4 . Учитывая это обстоятельство, принимаем для Земли в целом

$$He^3/He^4 = 2 \cdot 10^{-5}. \quad (26)$$

Измеренное содержание первичного гелия в ксенолитах ультраосновного состава оставляет $10^{-10} \div 10^{-8}$ см³/г, в среднем $3 \cdot 10^{-9}$ см³/г, радиогенного $10^{-8} \div 10^{-6}$ см³/г (Толстихин и др., 1974). Не исключено, что при резком перепаде давления в момент выброса ксенолитов на поверхность Земли происходит их дополнительная дегазация (не учитываемая при расчетах); следовательно, содержание гелия в мантии должно быть по крайней мере не ниже, чем измеренное, т.е. справедливы неравенства:

$$He^4_{\text{перв}} > 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}, \quad (27)$$

$$He^4_{\text{рад}} > 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}. \quad (28)$$

4. Результаты расчетов и их обсуждение

Наиболее существенные результаты расчетов представлены на рис. 1. Содержание $He^4_{\text{рад}}$ в твердой Земле, являющееся функцией константы дегазации Λ и распространенности тяжелых радиоактивных элементов, занимает область I на рис. 1. Связь между содержанием радиогенного и первичного гелия может быть определена из уравнений:

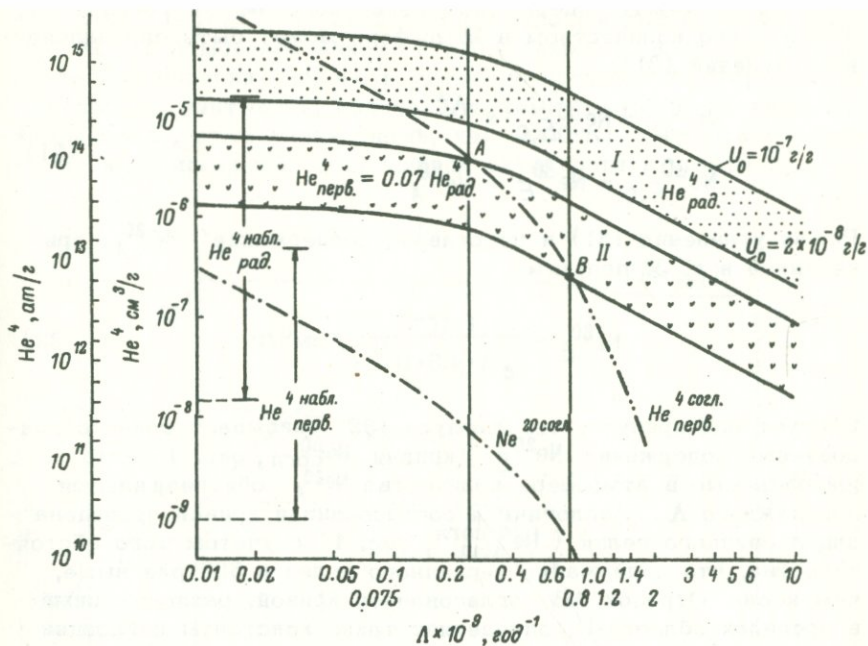


Рис. 1. Радиогенный и первичный гелий в Земле.

Области содержания: I - He^4 рад, II - He^4 перв; Ne^{20} согл и He^4 согл - согласованные содержания первичных гелия и неона; He^4 набл рад и He^4 набл перв - измеренные содержания в породах предположительно мантийного происхождения.

$$(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{перв}} = 3 \cdot 10^{-4},$$

$$(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{рад}} = 3 \cdot 10^{-8}, \quad (29)$$

$$(\text{He}^3/\text{He}^4)_{\text{набл}} = \frac{\text{He}^3_{\text{перв}} + \text{He}^3_{\text{рад}}}{\text{He}^4_{\text{перв}} + \text{He}^4_{\text{рад}}} = 2 \cdot 10^{-5}.$$

Решая уравнения (29), получаем:

$$\text{He}^4_{\text{перв}} = 0.071 \cdot \text{He}^4_{\text{рад}}. \quad (30)$$

Область II на рис. 1 включает содержания He^4 перв, полученные по формуле (30).

Связь между содержанием первичного Ne^{20} в твердой Земле и его количеством в атмосфере может быть определена из уравнений (31):

$$\begin{aligned} Ne^{20}_E &= Ne^{20}_{E,0} \cdot e^{-\Lambda t}, \\ Ne^{20}_{E,0} &= Ne^{20}_E + Ne^{20}_A \end{aligned} \quad (31)$$

Решая уравнения (31) и подставляя „содержание“ Ne^{20}_A , приведенное в п. 3, получим

$$Ne^{20}_E = \frac{1.1 \cdot 10^{-8}}{e^{\Lambda \cdot 4.5 \cdot 10^9 - 1}}, \text{ см}^3/\text{г}. \quad (32)$$

Следует подчеркнуть, что формула (32) описывает такие согласованные содержания Ne^{20}_E (кривая $Ne^{20}_{\text{согл}}$, рис. 1), что наблюдаемые в атмосфере количества Ne^{20}_A обеспечиваются для каждого Λ . Аналогичная согласованная кривая приведена для первичного гелия ($He^4_{\text{перв}}$, рис. 1) с учетом того обстоятельства, что содержание первичного гелия в 500 раз выше, чем неона. Отрезок АВ согласованной кривой, расположенный в пределах области II, определяет такие константы дегазации и концентрации первичного гелия, которые согласуются с наблюдениями (24) и (26) одновременно. Из рис. 1 видно, что рассчитанные содержания первичного и радиогенного гелия несколько выше, чем измеренные, что согласуется с наблюдениями (27) и (28).

Существенно, что примитивное вещество Земли было обеднено легкими инертными газами по сравнению с углистыми хондритами. Содержание углистых хондритов в нем должно быть порядка 1-3%, что не противоречит ахондритовой модели Земли.

Рассматриваемая модель позволяет получить оценки потока изотопов гелия из Земли в атмосферу (рис. 2, табл. 2). Для максимального $\Lambda = 0.7 \cdot 10^{-9} \text{ лет}^{-1}$ рассчитанный поток $F(He^4_E) = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ ат/см}^2\text{сек.}$ - в соответствии с оценками, опубликованными Вассербургом и сотр. (Wasserburg et al., 1963). Тогда минимальный поток $F(He^3_E)$ будет $2.5 \cdot 10^6 \times 2.0 \cdot 10^{-5} = 50 \text{ ат/см}^2\text{сек.}$

Полученные значения потока тяжелого и особенно легкого изотопов гелия имеют существенное значение для развития проблемы изотопного баланса гелия в атмосфере. Если баланс гелия существует и обеспечивается термальными потерями гелия из атмосферы, то приведенному выше потоку He^4 будет соответствовать средняя температура термопаузы $T \approx 2000^\circ\text{K}$

(Nicolet, 1957). При такой температуре рассчитанное содержание He^4 в атмосфере близко к наблюдаемому, а отношения скоростей диссипации легкого и тяжелого изотопов $\Lambda_3/\Lambda_4 \approx 30$. Необходимо учитывать, однако, что температура термопаузы, как правило, существенно ниже, чем 2000°K ; обычно она колеблется в зависимости от солнечной активности в интервале

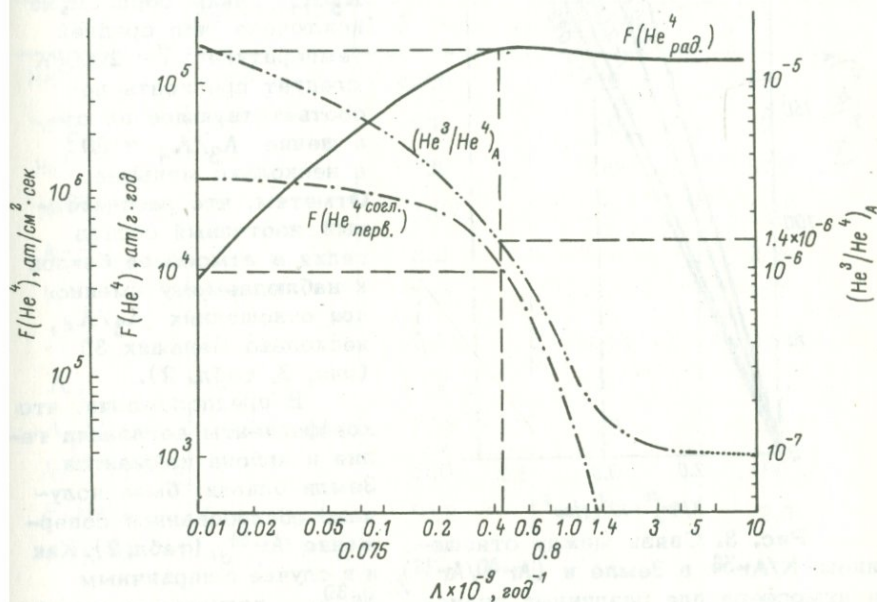


Рис. 2. Величины современных потоков первичного и радиогенного He и изотопный состав атмосферного He как функция константы дегазации Λ .

730–1775 $^\circ\text{K}$. Скорость потерь гелия является весьма чувствительной функцией температуры и при указанных температурах скорость диссипации мала. Гелий теряется в основном в перио-

Параметры, использованные для расчета кривых: $U_0^{238} = 0.045$ г/т, $\text{Th}_0^{232} = 3U_0^{238}$, $\Lambda_3/\Lambda_4 = 18$, $P_3 = 4.8$ ат/см 2 сек., согласованные содержания первичного $\text{He}^4_{\text{согл. перв.}}$. Нижняя часть кривой $(\text{He}^3/\text{He}^4)_A$ соответствует столь низкому значению потока $F(\text{He}^4_{\text{согл. перв.}})$, что основной вклад в баланс He^3 обеспечивается солнечным ветром, ядерными реакциями в атмосфере и т.д.

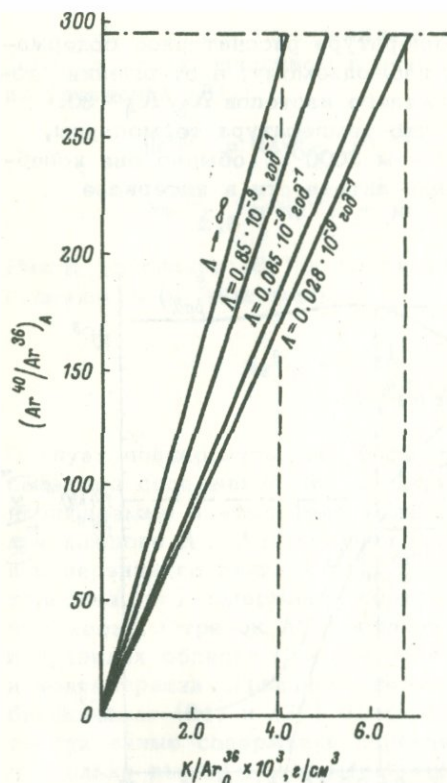


Рис. 3. Связь между отношением K/Ar^{36} в Земле и $(Ar^{40}/Ar^{36})_A$ в атмосфере для различных значений константы дегазации Λ .

каждого Λ . Основанием для такого предположения может служить низкое отношение Ne^4/Ar^{40} в вулканических газах. Это отношение близко к рассчитанному для пород с нормальным содержанием радиоактивных элементов, т.е. радиогенный гелий и аргон покидают мантию примерно в одинаковой пропорции.

Полученное содержание первичного аргона в Земле может быть использовано для оценки содержания калия. Действительно, отношение K/Ar^{36}_0 , обеспечивающее изотопный состав атмосферного аргона, изменяется в пределах $(4-6) \cdot 10^3$ г/см³ и весьма слабо зависит от Λ (рис. 3). Для значений Λ и Ar^{36}_0 , приведенных в табл. 2, может быть вычислено содержание калия в Земле: $108 \leq K \leq 180$ г/т. Этот результат интересно сравнить с данными, приведенными Харлеем и Ларимером.

ды повышенной солнечной активности, когда температура термопаузы существенно превосходит средние значения. Однако с ростом температуры резко уменьшается отношение скоростей диссипации Λ_3/Λ_4 . Таким образом, не исключено, что средней температуре $\bar{T} = 2000^\circ K$ следует приписать не соответствующее ей отношение $\Lambda_3/\Lambda_4 = 30$, а несколько меньшее. Отметим, что, рассчитанный изотопный состав гелия в атмосфере близок к наблюдаемому именно при отношениях Λ_3/Λ_4 , несколько меньших 30 (рис. 2, табл. 2).

В предположении, что коэффициенты дегазации гелия и аргона из мантии Земли близки, было получено согласованное содержание Ar^{36}_0 (табл. 2). Как и в случае с первичным $Ne^{20}_{E,0}$, полученные содержания Ar^{36}_0 удовлетворяют наблюдению (24) для

Т а б л и ц а 2

Значения некоторых параметров,
рассчитанные для трех содержаний урана в Земле

Параметры	Единицы измерения	Содержание урана, г/т		
		0.05 (макс.)	0.025 (опт.)	0.01 (мин.)
$He^4_{E, рад}$	10^{-8} см ³ /г	4200	1300	330
$He^4_{E, перв}$	" "	300	90	24
$He^4_{перв, о}$	" "	835	600	575
Ne^{20}_0	" "	1.67	1.20	1.15
Ar^{36}_0	" "	3.2	2.3	2.2
K	г/т	180	120	108
Λ	10^{-9} год ⁻¹	0.24	0.43	0.70
Λ_4	10^{-6} год ⁻¹	3.2	1.6	0.72
Λ_3/Λ_4	-	30	20	20
Ar^{40}/Ar^{36}_E	-	580	760	1400.
$F(He^4)$	10^6 ат/см ² сек.	10.8	5.7	2.5
$F(He^3)$	ат/см ² .сек.	216	114	50

Исходя из абсолютной дегазации Земли, Харлей (Hurley, 1968) показал, что минимальное содержание калия, которое может обеспечить наблюдаемое в атмосфере количество радиогенного аргона, составляет $85 \cdot 10^{-6}$ г/г. Насколько отличается от этой величины верхний предел? Рассматривая баланс воды, Лаример (Larimer, 1971) приходит к выводу, что не менее 50% воды перешло в состав гидросферы и, значит, не менее 50% аргона покинуло твердые оболочки Земли. Можно подойти к подобным оценкам исходя из результатов K-Ar датирования. Учитывая, что: а) большая доля калия Земли сконцентрирована в пределах земной коры, K-Ar возраст пород коры, как правило, не превосходит $3 \cdot 10^9$ лет, т.е. более половины радиогенного аргона потеряно этими породами; б) K-Ar возраст пород предположительно мантийного происхождения не превосходит 10^9 лет, а обычно существенно ниже, — приходим к выводу, что пятидесятипроцентная потеря аргона Землей более чем вероятна. Тогда максимальное содержание K в Земле должно быть равно $\sim 170 \cdot 10^{-6}$ г/г.

Полученное соответствие между нашими результатами и оценками других авторов еще раз свидетельствует в пользу ахондритовой модели Земли, в которой калий и уран распространены в соотношении $K/U \sim 10^4$.

5. Заключение

Главным результатом исследования является объяснение большого числа наблюдений в пределах одной модели. Расчеты подтверждают концепцию о сохранности первичного гелия в мантии Земли и свидетельствуют о сравнительно холодной аккреции Земли, не сопровождавшейся ее интенсивной дегазацией. Эти выводы подтверждаются и данными, полученными для более сложной модели, одновременно рассматривающей процессы дегазации и дифференциации Земли.

Уточнены некоторые параметры процесса дегазации, оценены содержания первичных редких газов в примитивном веществе Земли.

Полученные соотношения между радиоактивными элементами ураном и калием – свидетельствуют в пользу ахондритовой модели Земли.

Расчитанное значение потока He^3 из Земли в атмосферу на порядок и более превосходит оценки других авторов, не учитывавших, что Земля является мощным источником этого изотопа. Эти данные имеют существенное значение для развития теории диссипации гелия из атмосферы в космическое пространство.

Л и т е р а т у р а

- А л л е р Л. Распространенность химических элементов. М., 1963, с. 357.
- В и н о г р а д о в А.П. О происхождении вещества земной коры. – Геохимия, 1961, № 1, с. 1–32.
- Г а м и л ь т о н Е.И. Прикладная геохронология. Л., 1968, с. 256.
- Г е р л и н г Э.К., Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л., Прасолов Э.М. Новые исследования изотопной геохимии гелия. – В кн.: Магматические процессы. М., 1972, с. 200–216 (Тр. I Международного геохимического конгресса, т. 1).
- Г е р л и н г Э.К., Толстихин И.Н., Шуколов Ю.А., Несмелова З.Н., Азбель И.Я. Изотопы аргона и гелия в природных углеводородных газах. – Геохимия, 1967, № 5, с. 608–617.
- К а м е н с к и й И.Л., Якуцени В.П., Мамырин Б.А., Ануфриев Г.С., Толстихин И.Н. Изотопы гелия в природе. – Геохимия, 1971, № 8, с. 914–931.
- К о н о н о в В.И., Мамырин Б.А., Поляк Б.Г., Хаба-

- рин Л.В. Изотопы гелия в газах гидротерм Исландии. - ДАН СССР, 1974, т. 217, № 1, с. 172-175.
- Крылов А.Я., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Мазина Т.И., Сялин Ю.И. Изотопы гелия в коренных породах дна океанов. - Геохимия, 1974, № 8, с. 1221-1226.
- Мамырин Б.А., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л., Толстихин И.Н. Определение изотопного состава гелия в атмосфере. - Геохимия, 1970, № 6, с. 721-730.
- Мамырин Б.А., Герасимовский В.И., Хабарин Л.В. Изотопы гелия в породах рифтовых зон Африки и Исландии. - Геохимия, 1974, № 5, с. 693-700.
- Мамырин Б.А., Толстихин И.Н., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л. Аномальный изотопный состав гелия в вулканических газах. - ДАН СССР, 1969, т. 184, № 5, с. 1197-1199.
- Сафронов В.С. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М., 1969, с. 243.
- Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Басков Е.А., Каменский И.Л., Ануфриев Г.С., Суриков С.Н. Изотопы гелия в газах термальных источников Курило-Камчатской вулканической области. - В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. Под ред. А.И.Тугаринова. М., 1972а, с. 405-414.
- Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В. Аномальный изотопный состав гелия в некоторых ксенолитах. - Геохимия, 1972б, № 5, с. 629-631.
- Толстихин И.Н., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Эрлих Э.Н. Изотопный состав гелия в ультраосновных ксенолитах из вулканических пород Камчатки. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., 1974, с. 90-105.
- Толстихин И.Н., Прасолов Э.М., Яковлева С.С. Происхождение изотопов гелия и аргона в минералах камерных пегматитов. Волыни. - Зап. ВМО, 1973, ч. СЦ, вып. 1, с. 3-14.
- Шуколюков Ю.А., Толстихин И.Н. Изотопы Хе и Ar в древнейших породах Земли. - Геохимия, 1965, № 10, с. 1179-1185.
- Axford W.J. The polar wind and terrestrial Helium budget. - J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 21, p. 6855-6859.
- Damon P.E., Kulp J.L. Inert gases and the evolution of the atmosphere. - Geochim. et cosmochim. acta, 1958, v. 13, N 2, p. 280-292.
- Damon P.E., Kulp L. Excess Helium and Argon in beryl and in the other minerals. - Amer. Mineralogist, 1958, v. 43, p. 433-459.
- Fanale F.P. A case for catastrophic early degassing of the Earth. - Chem. geol., 1971, v. 8, p. 79-105.
- Fisher D.E. Uranium content and radiogenic ages hyperstenic, bronzite, amphoterite and carbonaceous chondrites. - Geochim. et cosmochim. acta, v. 36, 1972, N 1, p. 15-33.

- Flamm F., Ligenfelter R.E., Mac Donald G.I.F., Libby W.F. T and He^3 in Solar Flares and loss of Helium from the Earth's Atmosphere. - Science, 1962, v. 138, p. 48-49.
- Funkhouser J.G., Noughton J.J. Radiogenic He and Ar in Ultramafic inclusions from Hawaii. - J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 14, p. 4601-4607.
- Hurley P.M. Absolute abundances and distribution of Rb, K and Sr in the Earth. - Geochim. et cosmochim. acta, 1968, v. 32, N 3, p. 273-284.
- Johnson H.E., Axford W.J. Productions and loss of He^3 in the Earth's Atmosphere. - J. Geophys. Res., 1969, v. 74, N 9, p. 2433.
- Kockrats J.E., Nicolet M. Le problem aeronomique de l'helium and de l'hydrogene neutres. - Ann. Geophys., 1962, v. 18, N 2, p. 269-290.
- Larimer J.W., Composition of the Earth: Chondritic or Achondritic? - Geochim. et cosmochim. acta, 1971, v. 35, N 8, p. 769.
- Mac Donald G.J.E. The Escape of Helium from the Earth's Atmosphere. - Rev. Geophys., 1963, v. 1, N 3, p. 305-349.
- Nicolet M. The aeronomic problem of helium. - Ann. Geophys., N 13, p. 1-21.
- Ozima M., Kudo K. Excess Ar in Submarine basalts and Earth-Atmosphere Evolution Model. - Nature, 1972, Phys. Sci., v. 239, N 89, p. 23-24.
- Ringwood A.E. Chemical evolution of terrestrial planets. - Geochim. et cosmochim. acta, 1966, v. 30, N 1, p. 43-104.
- Runcorn S.K. Dynamical processes in the deeper mantle. - In: The upper mantle Tectonophysics. Edit. by A.K. Ritsema, 1972, N 13 (1-4), p. 623-637.
- Sheldon W.R., Kern J.W. Atmospheric Helium and Geomagnetic Field Reversals. - J. Geophys. Res. 1972, v. 77, N 31, p. 6194-6201.
- Shillibeer H.A., Russell R.D. The argon-40 content of the atmosphere and the age of the Earth. - Geochim. et cosmochim. acta, 1955, v. 8, N 1, p. 16-21.
- Signer P., Suess H.E. Rare gases in the Sun, in the Atmosphere and in meteorites. - In: Earth Science and meteorites, Edit. by J. Geiss and E.D. Goldberg, North-Hol. Publ. Amsterdam, 1963, p. 241-272.
- Tozer D.C. Factors determining the temperature evolution of thermally convecting Earth models. - Phys. Earth. Planet. Inter., 1970, v. 2, p. 393-398.
- Turekian K.K. The terrestrial economy of He and Ar. - Geochim. et cosmochim. acta, 1959, v. 17, N 1, p. 37-42.
- Turekian K.K. Degassing of Ar and He from the Earth. - In: The Origin and Evolution of Atmosphere, and Oceans. Edit. by P.J. Rancario, A.G.W. Cameron. Wiley and

- Sons, New York, London, Sydney, 1964, p. 74-82.
- Urey H.C. 1962. Evidence regarding the origin of the Earth. - *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 26, N 1, p. 1-13.
- Wakita H., Nagasawa H., Uyeda S., Kuno H. Uranium, thorium and potassium contents of possible mantle materials. - *Geochim. J.*, 1967, v. 1, p. 183-198.
- Wasserburg G.J., Mac Donald G.J.E., Hoy-le F., Foulmer W.A. Relative contribution of U, Th and K to heat productions in the Earth. - *Science*, 1964, v. 143, N 3605, p. 465-467.
- Wasserburg G.J., Mazor E., Zartman R.E. Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases. - In: *Earth science and meteoritics, Dedicated to F.G.Houtermans*, North-Hol. Pub. Co., Amsterdam, 1963, p. 219-240.
- Wasson I.T. Primordial rare gases in the atmosphere of the Earth. - *Nature*, 1969, v. 223, N 5202, p. 163-165.
- Wilson A.T. Proposed Electrostatic acceleration mechanism in the upper atmosphere and its Bearing of Helium Problem. - *J. Geophys. Res.*, 1962, v. 67, N 11, p. 4501-4503.
- Zartman R.E., Wasserburg G.J., Reynolds J.H. Helium, Argon and Carbon in some natural gases. - *J. Geophys. Res.*, 1961, v. 66, N 1, p. 277-306.

И.М.Морозова, В.Д.Спрингсон,
Л.К.Шуркина

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИЗБЫТОЧНОГО АРГОНА
В МИНЕРАЛАХ ОСНОВНЫХ
И УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД
(МОНЧЕГОРСКИЙ ПЛУТОН И МАССИВ
ГАББРО-НОРИТОВ-ЛАБРАДОРИТОВ
МОНЧЕ-ЧУНА-ВОЛЧЬИХ ТУНДР)

Введение

В течение последнего десятилетия проводились детальные исследования основных и ультраосновных пород Мончегорского плутона и массива габбро-норитов-лабрадоритов, слагающего горные хребты Монче-Чуна-Волчьих тундр. Были получены спектры значений возраста от 2 до 15 млрд лет (Герлинг и др., 1965а, 1969, 1970, 1972). При первоначальной интерпретации кажущихся значений возраст Мончегорского плутона, по данным K-Ar метода, принимался $3100-3400 \cdot 10^6$ лет. Эти значения были получены по минералам основных пород из даек диабаз и по биотиту из сульфидных жил - геологическим образованиям, связанным с последней стадией становления массива. Принятые значения согласовывались с данными U-Pb метода (Виноградов, Тугаринов, 1964). Породы с возрастом от 4.7 до $15 \cdot 10^9$ лет, т.е. превышающие общепринятый возраст Земли, были разбиты на две группы. К первой группе относились перидотиты Мончегорского плутона. Аномально высокие значения приписывались ксенолитам подкорового вещества и отдельным ксенокристаллам оливина и пироксена, образованным вне камеры плутона, что не противоречило геолого-петрографическим представлениям (Герлинг и др., 1965а, 1968). Породы характеризовались малыми абсолютными количествами калия и аргона ($10^{-6}-10^{-4}$ см³/г). При сепарации валовых проб на отдельные минеральные фракции отношения аргона к калию изменялись значительно меньше (в 2-3 раза), чем содержание калия (в 10, 57 раз), т.е. наблюдалась генетическая связь аргона и калия, затрудняющая интерпретацию (Kirsten, Müller, 1967). Для объяснения привлекалась гипотеза о возможном изменении константы радиоактивного распада во времени, как следствие изменения гравитационной постоянной (Герлинг и др., 1972).

Ко второй группе пород с аномально высокими значениями возраста относились породы, кристаллизовавшиеся в камере плутона. Содержание избыточного аргона в них достигало 10^{-2} см³/г, и отсутствовала взаимосвязь между содержаниями аргона и калия в отдельных минеральных фракциях валовой пробы.

Для объяснения подобных аномалий были выдвинуты два предположения:

1) о возможном проникновении (импрегнировании) аргона в минералы в условиях повышенных температур и парциального давления и 2) о радиогенном происхождении Ar^{40} за счет распада элементов, существовавших на Земле в далеком прошлом (Герлинг и др., 1974б).

Выяснение вопроса о генезисе „избыточного аргона“ чрезвычайно важно для будущего развития K-Ar геохронологии. В связи с этим продолжались исследования основных и ультраосновных пород Мончегорского плутона. Авторы предлагаемой статьи пытаются на основании имеющейся к настоящему моменту информации рассмотреть вопрос о возрасте вышеназванных геологических образований, о распространенности избыточного аргона в них и кинетике его выделения.

Мончегорский плутон

В о з р а с т п о р о д п л у т о н а

Как видно из данных, полученных K-Ar методом для генераций, характеризующих заключительные стадии становления Мончегорского плутона (табл. 1), кажущийся возраст всех минералов, в том числе сульфидов и кварца, находится в интервале $2,9-12,2 \cdot 10^9$ лет. Это указывает на то, что значение возраста по биотиту, равное $3,4 \cdot 10^9$ лет, служившее одной из опорных точек для суждения о времени формирования плутона, следует рассматривать как случайно совпавшее с данными U-Pb метода. Исследованные ранее образцы перидотитов с аномально высокими значениями возраста от 4 до $6 \cdot 10^9$ лет часто содержали сульфидные включения (Герлинг и др., 1962), и поэтому в настоящее время представляется сомнительным отнесение этих пород к „ксенолитам“ на основании данных K-Ar метода.

Остановимся на вопросе о существовании корреляции между содержаниями Ar^{40} и K^{40} в различных породах Мончегорского плутона, обнаруженной Кирстеном и Мюллером (Kirsten, Müller, 1967). Рассмотрим экспериментальные данные обр.601 (рис. 1а, табл. 2)*. Точка 14 авторами при построении изохроны не учитывалась в связи с тем, что эта фракция содержала 84% плагиоклаза и хлорита, а для плагиоклаза характерны низкотемпературные потери радиогенного аргона. Однако, согласно минералогическому составу, фракция 13 содержит плагиоклаза и хлорита 98% и характеризуется не заниженным, а более

* Номер фракции в табл.2 соответствует номерам точек на рис. 1.

Т а б л и ц а 1

Возраст минералов из сульфидных жил Мончегорского плутона

Место отбора пробы и ее номер	№ образца (лаб.)	Минерал	К, %	Ar ⁴⁰		Ar ⁴⁰ /K ⁴⁰	Возраст, x10 ⁶ лет	Ar ⁴⁰ избыточ- ный		He x10 ⁻⁴ см ³ /г
				x 10 ⁻⁴ см ³ /г	x 10 ⁻⁷ г/г			x10 ⁻⁷ г/г	x10 ⁻⁴ см ³ /г	
Травяная (2079)	4716	Магнетит	0.164	1.73	3.10	1.54	5220	2.22	1.25	1.61
	4715	Биотит	5.360	51.0	91.1	1.99	5050	62.30	34.80	0.885
	4713	Плагиоклаз	0.200	8.19	14.6	6.00	7700	13.50	7.54	0.550
	4714	Пирит	0.0625	1.83	3.27	4.69	7250	2.94	1.641	9.20
	4727	Пирротин	0.080	1.575	2.82	2.88	6360	2.39	1.34	3.64
Травяная (2076)	4524	Халькопирит	0.0515	0.335	0.60	0.995	4660	0.323	0.180	0.246
	4525	Пентландит	0.080	0.414	0.742	0.76	4010	0.313	0.175	0.885
	4526	Магнетит	0.108	3.01	5.38	4.075	7010	4.80	2.68	0.340
Травяная (71-9)	4889	Карбонат	0.007	3.00	5.37	62.8	12100	5.33	2.98	19.60
Ниттис (Шах. № 4, жила 34)	4853	Плагиоклаз	0.625	1.63	2.91	0.382	2910	-	-	0.157
	4854	Пирротин	0.025	0.35	0.63	2.07	5300	0.495	0.276	1.20
	4855	Биотит + 30% хлорита	4.04	18.30	32.80	0.666	3800	11.10	6.20	0.885
	4856	Биотит + 20% хлорита	5.31	24.40	43.50	0.655	3760	15.00	8.38	0.211
	4857	Пирит	0.006	0.785	1.40	19.20	9900	1.37	0.765	2.46
Ниттис (71-13)	4890	Плагиоклаз	0.125	5.75	10.3	6.77	7950	9.63	5.38	0.338
	4927	Амфибол	0.366	2.10	3.78	0.84	4180	1.81	1.01	2.45
	4987	Пирротин	0.009	0.793	1.42	12.9	9150	1.37	0.765	2.45

4951	Пентландит	0.004	0.390	0.698	14.3	9300	0.677	0.378	1.37
4952	Пирротин магнитный	0.0085	0.282	0.523	4.51	7150	0.472	0.264	0.740
4953	Пирротин сильно магнитный	0.014	0.099	0.177	1.04	4500	0.102	0.057	0.228
4929	Пентландит	0.0125	2.54	4.55	28.84	10750	4.48	2.50	7.90
4930	Пирит	0.012	3.345	6.00	40.9	11300	5.94	3.32	10.60
4928	Пирротин	0.0125	1.625	2.91	19.0	9900	2.84	1.59	5.60
4989	Халькопирит	0.010	4.51	8.05	66.0	12200	8.00	4.46	10.00
4955	Кварц из дай-ки	0.078	8.65	15.5	16.2	9570	15.1	8.43	0.222

Солча
(71-14)

Солча (05)

* При возрасте $3100 \cdot 10^6$ лет.

высоким значением возраста. Фракции 16 и 17 содержат исключительно оливин и пироксен, фракция 12 (валовая проба) - 10% плагиоклаза и хлорита и 90% оливина и пироксена и, естественно, располагается на прямой, соединяющей точки 13, 16 и 17 (рис. 1). Однако неясно, почему на прямую не легла точка 15, соответствующая фракции: 25% плагиоклаза и хлорита, 73% оливина и пироксена. Это говорит о непостоянстве пропорции между плагиоклазом и хлоритом в исследованных фракциях и скорее всего указывает на то, что избыток аргона принадлежит хлориту.

Изохрону для обр. №4743 В (рис. 1, б) проанализировать затруднительно, поскольку не приведен минералогический состав фракции 2 (табл. 2).

В обр. 4702 В с возрастом $3.4 \cdot 10^9$ лет (рис. 1, в, табл. 2) корреляция наблюдается, если отбросить точки 7 и 8. Однако тогда нет никаких оснований при построениях использовать валовую пробу 6, поскольку в ней содержится большая доля минерального состава фракций 7 и 8. Лишено смысла и использование фракции 9, аналогичной по составу валовой пробе. Следует отметить большую дискордантность фракций по содержанию аргона при близких концентрациях калия (точки 7, 8 и 11) и особенно значительное различие в содержании аргона для фракций 7 и 8, которые отличаются главным образом содержанием в них плагиокла-

Т а б л и ц а 2

Возраст и минералогический состав фракций по Кирстену и Мюллеру
(Kirsten, Müller, 1967)

№ фракции	№ образца	Фракция (плотность d)	K, (ppт)	Ar ⁴⁰ рад, $\times 10^{-8}$ см ³ /г	Ar ⁴⁰ рад / K ⁴⁰	Возраст, $\times 10^9$ лет	Оливин и клинопироксен, %	Плагиоклаз и хлорит, %	Ортопироксен, %	Биотит, %	Непрозрачные минералы, %
1	4743B	Валовая проба	20	4440	33	10.7	79	19	< 1	0	2
2		$d < 2.965$	156	8600	8.1	8.1	-	-	-	-	-
3		-	15	2490	24.1	10.2	97	2	0	0	1
4		-	7	1610	33.8	10.8	96	< 1	0	0	4
5		Магнитная	32	10000	46	11.3	-	-	-	-	~100
6	4702B	Валовая проба	3720	16000	0.63	3.6	63	29	1	< 1	7
7		$d < 2.89$	4790	41300	1.26	4.8	38	53	5	2	2
8		$2.89 < d < 2.97$	5370	10700	0.292	2.5	12	79	5	1	3
9		$2.965 < d < 3.32$	4070	14650	0.525	3.3	63	24	6	0	7
10		$d < 3.32$	600	1930	0.474	3.2	96	3	0	0	1
11	601	Магнитная	5400	20500	0.555	3.4	-	-	-	-	~100
12		Валовая проба	321	1740	0.795	4.0	86	10	1	< 1	3
13		$d < 2.89$	2210	11180	0.74	3.9	2	98	< 1	0	< 1
14		$2.89 < d < 2.965$	3880	10300	0.389	2.9	10	84	5	1	< 1
15		$2.965 < d < 3.32$	1270	4510	0.517	3.3	73	25	2	< 1	< 1
16		$3.30 < d < 3.32$	64	485	1.11	4.5	99	1	< 1	0	< 1
17		$d < 3.32$	39	340	1.30	4.8	98	1	0	0	1
18		Магнитная	1190	4130	0.510	3.3	-	-	-	-	~100

Примечание. Номер фракции соответствует номеру точки на рис. 1, а-в.

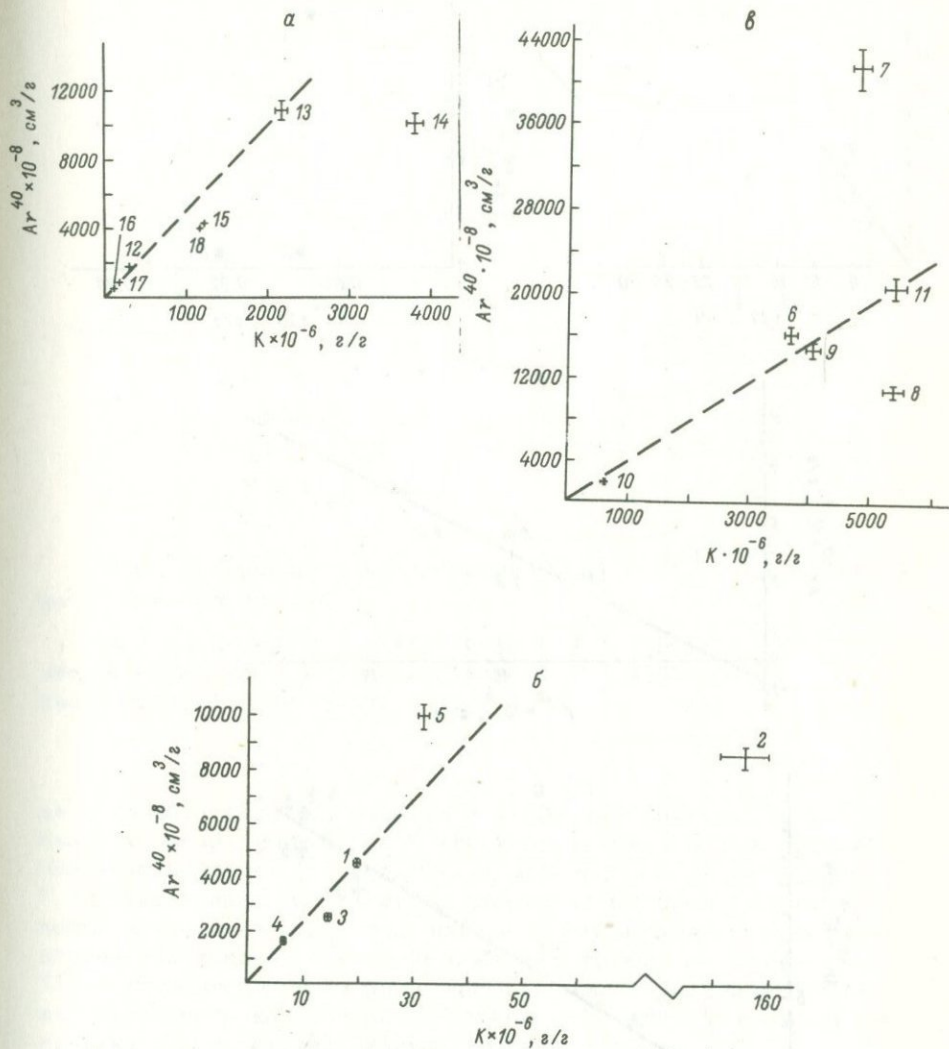


Рис. 1. Зависимость содержания Ar^{40} от K^{40} для минеральных фракций ультраосновных пород Мончегорского плутона, по Кирстену и Мюллеру (Kirsten, Müller, 1967).

а - обр. 601, б - обр. 4743 В, в - обр. 4702 В. Номер точки соответствует номеру фракции в табл. 2.

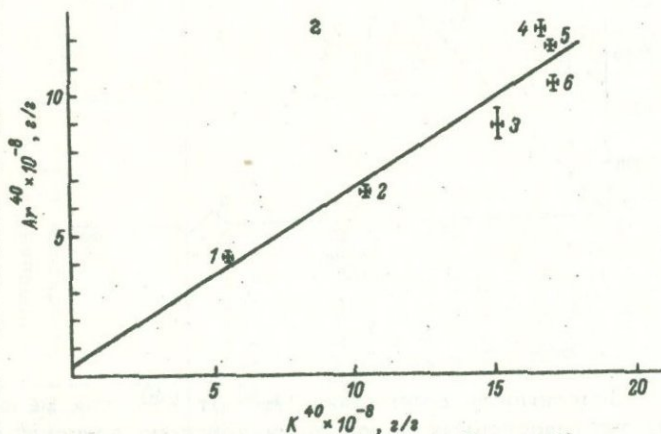
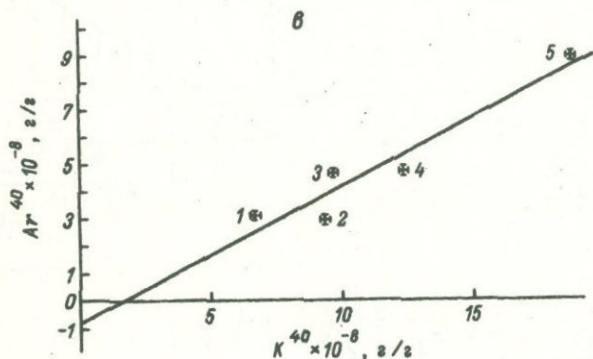
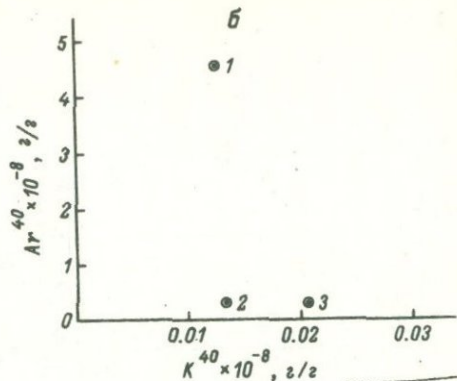
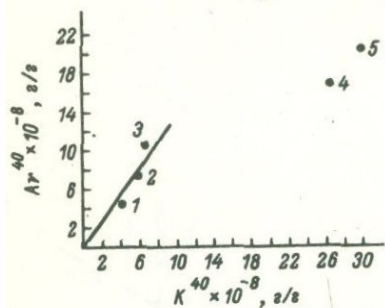


Рис. 2. Зависимость содержания Ar^{40} от K^{40} для минеральных фракций Мончегорского плутона.

Гора Ниттис: а - обр. 995/325: 1 - оливин, 2 - пироксен, 3 - валовая проба, 4 - диоксид, 5 - плагиоклаз; б - гора Солча (обр. 4986): 1 - валовая проба, 2 - магнетит, 3 - сульфид; в - обр.995/315А: 1 - бронзит; 2 - оливин, 3 - сильномагнитная фракция, 4 - валовая проба, 5 - плагиоклаз; г - Монче-тундра (обр. 767/5): 1 - бронзит, 2 - электромагнитная фракция, 3 - плагиоклаз, 4 - немагнитная, 5 - магнитная фракция, 6 - валовая проба.

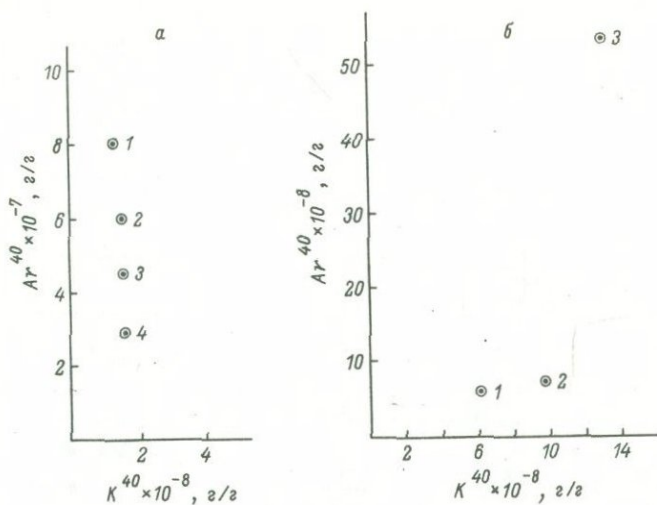


Рис. 3. Зависимость содержания Ar^{40} от K^{40} для минералов из сульфидных жил.

а - гора Сопча: 1 - халькопирит, 2 - пирит, 3 - пентландит, 4 - пирротин; б - гора Травяная: 1 - халькопирит, 2 - пентландит, 3 - магнетит.

за и хлорита (80% для фракции 8 и 50% для фракции 7). Поскольку авторы считают, что присутствие плагиоклаза снижает значение возраста (фракция 8), то избыток аргона во фракции 7 следует приписать хлориту с аномально высоким содержанием избытка аргона или другому неизвестному носителю, если пропорция плагиоклаза и хлорита в разных фракциях постоянна. Такое сложное распределение аргона и калия указывает скорее на случайность корреляций в системе $Ar^{40}-K^{40}$, а приведенные графики нельзя считать изохронами.

Полученные нами данные о возрасте основных пород Мончегорского плутона свидетельствуют о том, что для обр. 995/325 (рис. 2, а) полученную зависимость нельзя считать изохронной, поскольку присутствующие в пробе диопсид (4) и плагиоклаз (5) дали значительно меньшие значения возраста ($3.7 \cdot 10^9$ лет), чем возраст валовой пробы ($5.3 \cdot 10^9$ лет). Изучение шлифа показало, что эти минералы образовались позднее оливина и пироксена (Герлинг и др., 1972), однако разрыв может определяться лишь длительностью процесса кристаллизации. Кроме того, не совсем правильно использовать валовую пробу

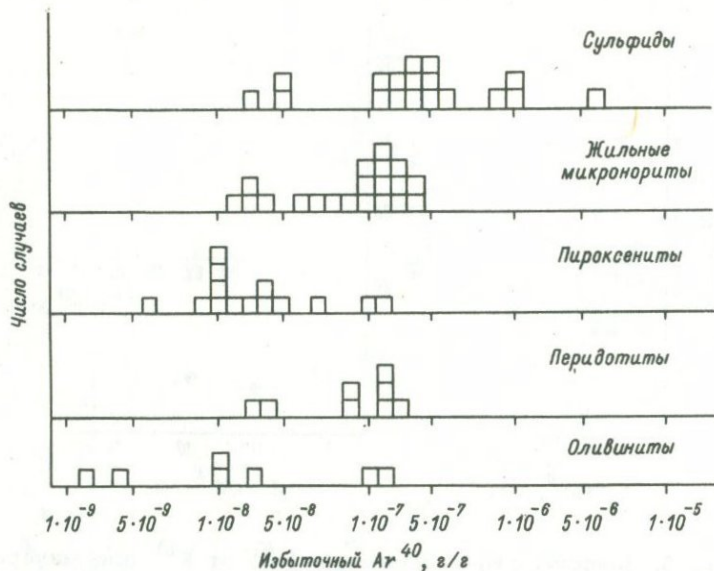


Рис. 4. Гистограмма содержаний избыточного Ar^{40} в породах Мончегорского плутона.

(3) учитывая низкие значения возраста плагиоклаза и диопсида. Даже небольшая примесь этих минералов значительно занижает кажущийся возраст валовой пробы. Завышенный возраст по валовой пробе указывает на избирательную концентрацию избыточного аргона в невыделенной примеси другого минерала.

Данные для перидотитового пласта горы Сопчи крайне дискордантны (рис. 2, в) и свидетельствуют о наложении молодых процессов.

Для проб № 995/315А и 767/5 (рис. 2, б и г) обнаружена лучшая корреляция. Однако разброс аналитических данных больше экспериментальной точности метода, поэтому приведенные результаты не могут считаться строгими изохронами. Для минералов сульфидных жил (рис. 3) корреляции между содержанием аргона и калия нет, что отчетливо указывает на присутствие избыточного аргона, генетически не связанного с калием. Отсутствие корреляции характерно и для микроноритов критического горизонта горы Нюд и горы Кумужья (табл. 3).

Таким образом, отсутствие $K-Ar$ изохрон не позволяет решить вопрос о возрасте Мончегорского плутона на основании $K-Ar$ датирования. Избыточный Ar^{40} , генетически не связанный с калием, распространен в породах Мончегорского плутона, принадлежащих к разным стадиям кристаллизации (перидотиты,

Таблица 3

Возраст микроноритов критического горизонта

Место отбора пробы и ее номер	Номер образца (лаб.)	Минерал	К	Ar ⁴⁰		Ar ⁴⁰ /K ⁴⁰	Возраст, x10 ⁶ лет	Ar ⁴⁰ _{изв.} , x10 ⁻⁶ см ³ /г	He, x10 ⁻⁶ см ³ /г
				x10 ⁻⁶ см ³ /г	x 10 ⁻⁸ г/г				
Нюд, 596 ^a	5001	Плагиоклаз	0.101	27.4	4.42	0.359'	2810	-	5.18
	3283	Валовая проба	0.065	33.3	5.97	0.753	4000	-	-
	5002	Гиперстен	0.033	6.55	1.17	0.291	2510	-	7.32
	5003	Диопсид	0.055	20.2	3.61	0.54	3440	-	14.6
594 ^a	5004	Плагиоклаз	0.0468	183.0	32.8	5.73	7620	162.0	14.7
	5005	Диопсид	0.0585	27.6	4.94	0.692	3860	-	368.0
650 ^Г	5006	Вторичный амфибол	0.083	30.5	5.46	0.540	3440	-	331
	5007	Плагиоклаз	0.0585	84.0	15.0	2.10	5800	61.5	5.86
	5008	Гиперстен	0.039	2.94	0.525	0.111	1360	-	17.0
	5009	Вторичный амфибол + руда	0.053	41.6	7.45	1.15	4700	21.2	22.0
скв. 1243, гл. 320 м.	5010	Плагиоклаз	0.275	163.0	29.2	0.796	4060	-	-
	5011	Темноцветные	0.125	89.6	16.0	1.052	4560	41.8	-
500-5	5092	Плагиоклаз	0.735	120.0	21.0	0.236	2225	-	19.1
	2824	Валовая проба	0.047	34.1	6.11	1.07	4590	16.2	-
876 ^a	5094	Вторичный амфибол	0.095	19.4	3.47	0.299	2550	-	19.4
	5096	Гиперстен	0.029	13.9	2.49	0.703	3860	-	9.65
	5095	Плагиоклаз	0.070	127.5	22.8	2.68	6200	100.5	3.92
	5097	Вторичный амфибол	0.083	118.0	21.1	2.09	5750	87.1	53.0
Кумужья (скв. 993, гл. 537 м.)	5014	Вторичный минерал	0.307	91.8	16.4	0.438	3100	-	96.0
	5012	Плагиоклаз	0.193	165.0	29.5	1.250	4850	90.4	67.5

Данные К-Аг метода для перидотита и хлорита из глинки трения

№ образцы (лаб.)	Место отбора пробы и ее номер	Минерал	К, %	Ar ⁴⁰		Ar ⁴⁰ /K ⁴⁰	Возраст, x 10 ⁶ лет
				см ³ /г	г/г		
3623	Монче-тундра (301-4)	Хлорит из глинки трения	0.0355	1.04 · 10 ⁻⁴	1.87 · 10 ⁻⁷	4.29	7100
3624 ^a	Ниттис (2093-1)	Перидотит	0.0175	7.05 · 10 ⁻⁵	1.26 · 10 ⁻⁷	5.94	7700
4889	Травяная (71-9)	Карбонат	0.007	3.0 · 10 ⁻⁴	5.87 · 10 ⁻⁷	62.8	12100

микронориты и связанные с ними шпинель-кордиеритовые породы, сульфиды и силикаты сульфидных жил, кварц).

О распределении избыточного аргона в минералах и породах

Изучая распределение избыточного аргона в минералах Мончегорского плутона, нельзя не отметить некоторой специфики его распространения. Анализ данных К-Аг изохрон, полученных Кирстенем и Мюллером, в ряде случаев указывал на принадлежность избыточного аргона хлориту. Аномально высокие содержания избыточного аргона, достигающие до 10⁻² см³/г, были обнаружены нами в хлорите, образованном по шпинель-кордиеритовым породам (Герлинг и др., 1967). Данные табл. 4 свидетельствуют об аномально завышенном возрасте осветленного перидотита и хлорита из глинки трения и кальцита, образованного в результате процесса изменения основных пород. Таким образом, следует отметить приуроченность больших количеств избыточного аргона к минера-

лам либо последней стадии кристаллизации - сульфидам, либо подвергнутым воздействию процессов автометаморфизма или метаморфизма. Взаимосвязь между содержанием избыточного аргона и другими летучими составляющими освещена в работе К.К.Жирова (Жиров и др., 1972).

Естественно, что при кристаллизации верхние горизонты магматической камеры обогащаются летучими и минералы последней стадии кристаллизации или подвергнутые воздействию автометаморфизма в случае присутствия в газовой фазе аргона захватывают его большие количества. Эта тенденция отражена на гистограмме (рис. 4), где представлено распределение избыточного аргона* в породах разной стадии кристаллизационной дифференциации. Подобное относительное распределение содержания избыточного аргона не противоречит гипотезе о его проникновении в минералы в условиях повышенных давлений и температур.

Кинетика выделения Ar^{40} из минералов и пород

Особо важное значение для решения проблемы избыточного аргона имеют исследования по кинетике его выделения.

* При оценке избыточного аргона принято значение возраста $3100 \cdot 10^6$ лет по U-Pb методу.

Т а б л и ц а 5

Значения энергий активации (E) аргона для минералов основных пород

Место отбора пробы и ее номер	Порода, минерал	E, кал./моль		Количество Ar^* , связанного с E_1 , %	Возраст, $\times 10^6$ лет	
		I положение	II положение		кажущийся	исправленный
Нитис (2716)	Пироксенит	58000	-	87	6460	2970
Солча (2792)	То же	42000	-	80	5360	3070
Солча (2658)	Оливинит	40000	64000	-	10850	-
Нюд (2899)	Амфибол	176000	-	-	5320	-

Во-первых, константы миграции во многом определяют сохранность избыточного аргона. Кроме того, атомы аргона разного происхождения могут находиться в различных участках кристаллической решетки и соответственно выделяться не в одинаковых температурных областях. Это подтверждается в настоящее время изучением кинетики выделения изотопов инертных газов различного генезиса (спалогенные, радиогенные, первичные) из метеоритов (Шуколюков, Левский, 1972). В качестве метода исследования распределения избыточного аргона внутри кристаллических структур применялся метод динамического отжига образцов. Рассмотрим экспериментальные данные по кинетике выделения радиогенного аргона из минералов и пород Мончегорского плутона разной стадии кристаллизационной дифференциации.

Оливиниты, перидотиты, пироксениты. На рис. 5, а-в приведены кривые кинетики выделения радиогенного Ar из пироксенитов (Ниттис, Солча) и оливинового blastsомилонита (Солча). Рассчитанные величины энергий активации и количество Ar , с ними связанного, приведены в табл. 5. Высокая плотность упаковки оливинов и пироксенов и сравнительно низкие значения энергии активации, с которыми связано около 80-90% аргона, свидетельствуют о заполнении аргоном нарушений кристаллической структуры. Учет количества легко выделяющегося аргона позволяет снизить возраст от $5300-6400 \cdot 10^6$ лет до $2900-3000 \cdot 10^6$ лет и еще раз указывает на распределение избыточного аргона по относительно низкоэнергетическим дефектам кристаллической структуры.

Жильные микронориты критического горизонта горы Ньюд. На рис. 5, г представлены кривые кинетики выделения аргона из амфибола с возрастом $5300 \cdot 10^6$ лет и плагиоклазов с возрастом от 5800 до $7600 \cdot 10^6$ лет. Видно, что аргон расположен в различных энергетических областях кристаллической решетки. Энергия активации выделения аргона из первого положения амфибола оценивается в 176 000 кал./моль. Таким образом, в случае амфибола большая часть аргона заполняет высокоэнергетические уровни кристаллических структур минерала. Из плагиоклазов основное количество аргона также выделяется преимущественно в высокотемпературной области.

Минералы последней стадии становления интрузии. Кинетические кривые выделения аргона для плагиоклаза, биотита, магнетита, пирита из сульфидных жил и кварца из дайки показывают, что плагиоклаз с возрастом $7700 \cdot 10^6$ лет (рис. 6, 1) характеризуется выделением аргона по очень широкому температурному интервалу от 200 до $1300^{\circ}C$, т.е. содержит избыточный аргон в разнообразных энергетических положениях кристаллической решетки. Биотит, маг-

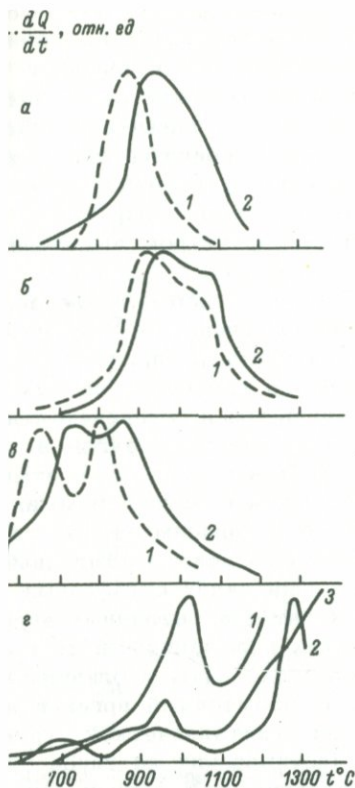


Рис. 5. Кинетика выделения аргона из пород минералов Мончегорско-плутона.

а - пироксенит, горы Гитис ($6460 \cdot 10^6$ лет), орость нагрева (град./мин.): - 7.3, 2 - 17.8; б - пироксенит горы Солчи ($5360 \cdot 10^6$ лет), скорость нагрева: - 10.7, 2 - 19; в - оливинит горы Солчи ($10850 \cdot 10^6$ лет), скорость нагрева: - 5.0, 2 - 22.0; г - амфибол и плагиоклазы горы Сол: 1 - амфибол ($5320 \cdot 10^6$ лет), 2 - плагиоклаз ($800 \cdot 10^6$ лет), 3 - плагиоклаз ($7620 \cdot 10^6$ лет).

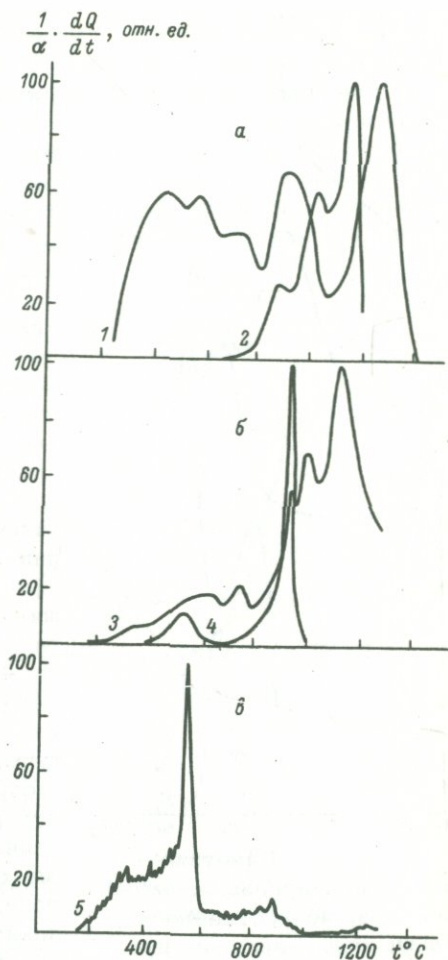


Рис. 6. Кинетика выделения аргона из минералов сульфидной жилы горы Травяной (а, б) и кварца диабазовой дайки горы Солчи (в).

1 - плагиоклаз, 2 - биотит, 3 - магнетит, 4 - пирит, 5 - кварц.

$\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{dQ}{dt}$, отн. ед.

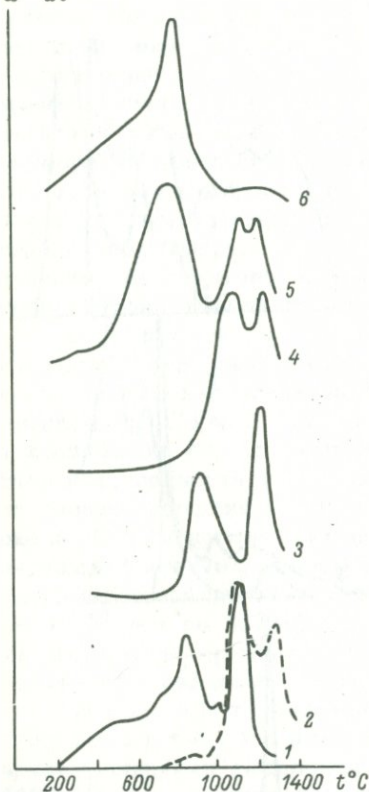


Рис. 7. Кинетика выделения аргона из минералов, искусственно насыщенных аргоном при $P_{Ar} = 100$ ат и различных температурах (в °C).

Амфибол: 1 - при 550, 2 - при 1000; пироксен: 3 - при 1400, 4 - при 1050, 5 - при 785, 6 - при 550.

ходит в процессе синтеза минералов, то, согласно экспериментальным данным, заполняются как низкоэнергетические, так и высокоэнергетические дефекты (Жиров, Кравченко, 1970).

нетит и пирит (рис. 6, 2-4) содержат мало легко выделяемого избыточного аргона. Наконец, в кварце из диабазовой дайки избыточный аргон содержится в газо-жидких микровключениях и выделяется путем декриптации пузырьков, что иллюстрируется взрывным характером выделения аргона на кривой 5 (рис. 6).

Таким образом, исследования кинетики выделения Ar^{40} позволили рассмотреть распределение избыточного аргона по разным температурным и, следовательно, энергетическим положениям в кристаллической решетке и отметить различия в аргонограммах минералов в зависимости от стадии кристаллизации. Избыточный аргон в минералах сульфидных жил находится в различных энергетических положениях, в то время как пироксениты и оливиниты содержат избыточный аргон в нарушениях кристаллической структуры. Противоречит ли такое распределение Ar^{40} внутри структур изученных минералов импрегнационной гипотезе? Моделирование опытов по проникновению аргона в сформированные минералы показало, что его положение в кристаллах является функцией температуры и величины парциального давления (Герлинг и др., 1965б). По мере повышения температуры исчезает аргон в нарушениях и увеличивается его количество в высокоэнергетическом положении, что можно объяснить параллельно идущим отжигом дефектов (рис. 7). Если внедрение аргона проис-

На рис. 8 приведена аргонограмма искусственной слюды. Внедренный аргон занимает различные дефекты, причем преимущественно высокоэнергетические. Если представить, что избыточный аргон внедрялся в минерал сульфидных жил во время их кристаллизации или перекристаллизации (силикатные минералы), то тогда его распределение целиком обусловлено существованием разнотипных дефектов и физико-химическими условиями образования. В это время пироксениты, оливины и перидотиты были уже закристаллизованы, и внедрение избыточного арго-

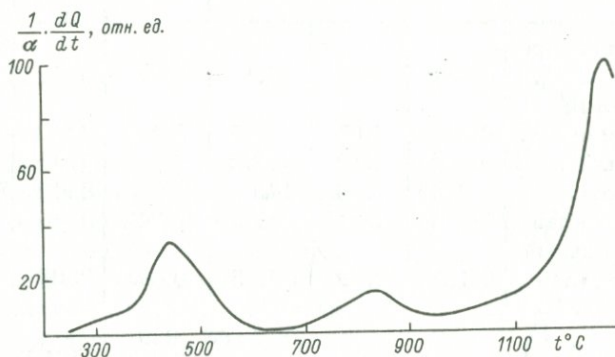


Рис. 8. Аргонограмма слюды, синтезированной на химических реактивах.

на могло происходить в сформированный кристалл при более низких температурах по сравнению с температурами их образования, приводя, естественно, к заполнению нарушений кристаллической решетки. Таким образом, относительное распределение избыточного аргона по мере кристаллизации и распределение его внутри кристаллических структур минералов вполне объясняются теорией импрегнирования.

Однако среди рассмотренных закономерностей распределения избыточного аргона есть факты, которые не укладываются легко в рамки представлений о захвате. Еще раз возвращаясь к рассмотренным ранее результатам, следует отметить, что в ряде случаев минерал, содержащий избыточный аргон, не удалось выделить. Так, для образца № 596^а (табл. 3) возраст валовой пробы превосходит возраст остальных минеральных фракций и, следовательно, существует, но не выделен минерал-носитель избыточного аргона.

Аналогичное распределение получено и для пробы 500-5 (табл. 3). Примером исключительной приуроченности избыточного аргона к одному минералу может служить плагиоклазовый

Т а б л и ц а 6

Возраст минеральных фракций основной породы
(обр. 2500) горы Нью

№ об- раз- ца (лаб.)	Порода, минерал	K, %	Ar ⁴⁰		Ar ⁴⁰ /K ⁴⁰	Воз- раст, x 10 ⁶ лет	Ar ⁴⁰ , см ³ /г (избы- точный)
			x10 ⁻⁵ см ³ /г	x10 ⁻⁸ г/г			
5223	Валовая про- ба	0.312	5.58	10.1	0.62	3650	-
5224	Тяжелый пироксен . .	0.0925	3.07	5.05	0.468	3270	-
5227	Пироксен . .	0.118	3.63	6.50	0.450	3140	-
5225	Пирротин ...	0.0105	7.80	14.0	10.9	8800	7,37·10 ⁻⁵
5228	Плагиоклаз	0.178	4.20	7.52	0.342	2740	-
5229	Измененный плагиоклаз	0.13	4.38	7.85	0.495	3300	-

бронзитит горы Нью (табл. 6). Весь избыточный Ar⁴⁰ содержится в сульфиде. Такое избирательное отношение минералов к захвату редких газов не следует из известных в настоящее время экспериментов по внедрению аргона. В связи с этим до тех пор, пока не будет изучена специфика законов захвата, наряду с импрегнационной гипотезой гипотеза радиогенная также имеет право на существование.

Массив габбро-норитов-лабрадоритов

В о з р а с т п о р о д м а с с и в а

Геологическое положение и петрографические особенности массива габбро-норитов-лабрадоритов, слагающего хребты Монче-Чуна-Волчьих тундр, детально описаны в литературе (Масленников, 1968, 1969; Шарков, 1971). Радиологический возраст габбро-норитов-лабрадоритов охарактеризован шестью K-Ar определениями, выполненными на различных минералах: плагиоклазах, пироксенах, роговой обманке, смеси темно-ветных минералов, а также на валовых пробах (Герлинг и др., 1971). Полученные значения распределялись в широком диапазоне от 1440 до 8000·10⁶ лет (табл. 7). Приведенные в табл. 7 данные свидетельствуют о большой дискордантности

Рис. 9. Кинетика выделения Ar из плагиоклазов хребта габбро-норитов-лабрадоритов Монче-Чуна-Волчьих тундр.

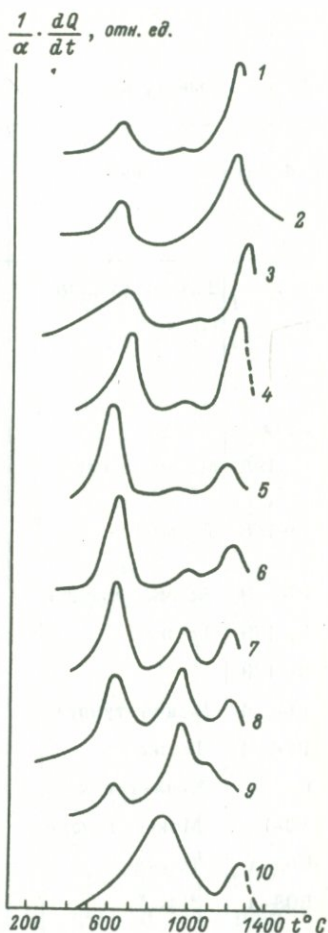
Возраст (в млн лет): 1 - 8600 (обр. 4690), 2 - 7600 (обр. 3087), 3 - 4560 (обр. 5098), 4 - 4050 (обр. 4746), 5 - 3400 (обр. 4745), 6 - 2660 (обр. 4744), 7 - 2720 (обр. 4752), 8 - 1860 (обр. 3768), 9 - 1450 (обр. 3286), 10 - 1340 (обр. 4742).

ралов одной и той же валовой пробы. Это исключает возможность построения изохрон и указывает на сложную термическую историю существования пород. Следует отметить дискордантность как неизменных пород (699, 551^a, III-195 и др.), так и явно переработанных (604, III-80, III-79 и др.). Совпадение значений для образца 503^b не может быть принято во внимание ввиду недостаточной разницы в содержании калия между фракциями.

Таким образом, в настоящее время трудно судить о возрасте хребта Монче-Чуна-Волчьих тундр, а также о возрастном соотношении его с Мончегорским плутоном на основе $K-Ar$ метода. Очевидна лишь сложность полиметаморфической истории этих районов, а также наличие больших концентраций избыточного Ar^{40} в минералах и породах, приводящее к anomalно высоким значениям возраста вплоть до $10-15 \cdot 10^9$ лет.

Кинетика выделения радиогенного Ar минералов

Данные табл. 7 показывают, что по плагиоклазам получен целый спектр значений возраста - от 8 до 1.4 млрд лет. Представлялось интересным проследить, существуют ли какие-либо



Т а б л и ц а 7

Возраст минералов из габбро-норитов-лабрадоритов Монче-Чуна-Волчьих

№ образца	Местонахождение	Плагиоклаз				
		№ образца (лаб.)	№ P ₂	K, %	Ar ⁴⁰ , г/г	Возраст, x 10 ⁶ лет
699	Волчья тундра	4690	71-72	0.08	8.5 · 10 ⁻⁷	8600
699	То же	4691	67-68	0.090	1.07 · 10 ⁻⁶	8600
		4689		0.091	8.28 · 10 ⁻⁷	8130
		551a		" "	3087	72-67
III-195	Монче-тундра	3878	71-77	0.122	3.61 · 10 ⁻⁷	6040
III-106	То же	3097	-	0.135	2.26 · 10 ⁻⁷	5030
III-179	Волчья тундра	3862	-	0.139	1.76 · 10 ⁻⁷	4550
III-179	То же	3771	74-63	0.171	1.71 · 10 ⁻⁷	4150
III-179	" "	3290	-	0.255	2.43 · 10 ⁻⁷	4060
III-314	Монче-тундра	3826	-	0.0819	1.02 · 10 ⁻⁷	4510
III-314	То же	3825	-	0.155	1.00 · 10 ⁻⁷	3430
610 д	Чуна-тундра	4746	63	0.181	1.72 · 10 ⁻⁷	4050
10-1	Монче-тундра	1663	-	0.279	2.62 · 10 ⁻⁷	4030
508-а	То же	2970	75-78	0.051	4.62 · 10 ⁻⁸	3980
508-а	" "	-	-	-	-	-
III-179a	Волчья тундра	3787	-	0.247	1.98 · 10 ⁻⁷	3770
III-100	Чуна-тундра	3090	66	0.266	1.93 · 10 ⁻⁷	3610
III-100	То же	3091	66	0.246	1.25 · 10 ⁻⁷	3050
604	Монче-тундра	4745	72	0.138	8.8 · 10 ⁻⁸	3400
604	То же	4744	70-72	0.181	7.1 · 10 ⁻⁸	2660
511-а	" "	3287	-	0.110	6.23 · 10 ⁻⁸	3220
III-74	Волчья тундра	3092	-	0.135	7.30 · 10 ⁻⁸	3160
III-80	Волчья тундра	3414	74-77	0.090	4.91 · 10 ⁻⁸	3160
Ю-2	Чуна-тундра	1723	-	0.232	8.54 · 10 ⁻⁸	2590

тундр по K-Ar методу

Темноцветные минералы				
минерал	№ образца (лаб.)	K, %	Ar ⁴⁰ , г/г	Возраст, x 10 ⁶ лет
Гиперстен	4686	0.081	1.43 · 10 ⁻⁸	1650
Диопсид	4687	0.089	2.2 · 10 ⁻⁸	2050
Амфиболизированный пироксен	4688	0.304	1.18 · 10 ⁻⁷	2640
Пироксены + амфибол	3088	0.105	4.85 · 10 ⁻⁸	2910
Моноклинный пироксен + коричневая роговая обманка	3877	0.198	1.22 · 10 ⁻⁷	3340
Моноклинный пироксен, слабо амфиболизированный	3098	0.062	4.74 · 10 ⁻⁸	3700
Гиперстен	3785	0.065	4.22 · 10 ⁻⁷	7500
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
Гиперстен	4749	0.325	1.06 · 10 ⁻⁸	433
-	-	-	-	-
Гиперстен	2971	0.018	3.33 · 10 ⁻⁸	5100
Диопсид	2972	0.038	3.51 · 10 ⁻⁸	4030
Роговая обманка	3786	0.57	6.55 · 10 ⁻⁷	4360
Моноклинный пироксен + зеленая роговая обманка	3089	0.156	3.99 · 10 ⁻⁸	2090
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
Гиперстен	4751	0.057	7.2 · 10 ⁻⁹	1310
Диопсид	3288	0.043	1.23 · 10 ⁻⁸	2240
Гиперстен + роговая обманка	3093	0.084	3.47 · 10 ⁻⁸	2750
Гиперстен	3476	0.017	5.76 · 10 ⁻⁸	6310
-	-	-	-	-

Таблица 7 (продолжение)

№ образца	Местонахождение	Плагиоклаз				Возраст, $\times 10^6$ лет
		№ образца (лаб.)	№ Pl	K, %	Ar ⁴⁰ , г/г	
III-95	Чуна-тундра	3782	67-61	0.213	$6.72 \cdot 10^{-8}$	2370
506-а	Монче-тундра	4752	51	0.22	$8.90 \cdot 10^{-8}$	2720
III-85	Чуна-тундра	3783	53	0.177	$5.07 \cdot 10^{-8}$	2240
III-183	Волчья тундра	3821	57-51	0.205	$5.69 \cdot 10^{-8}$	2200
III-79	То же	3415		0.085	$2.07 \cdot 10^{-8}$	2030
503-б	Чуна-тундра	2669	59	0.143	$3.37 \cdot 10^{-8}$	1990
503-б	То же	2968	51	0.171	$3.30 \cdot 10^{-8}$	1760
839-а	" "	4742	61-62	0.134	$1.75 \cdot 10^{-8}$	1340
514-ж	Монче-тундра	3768	57	0.257	$5.14 \cdot 10^{-8}$	1860
III-76	Чуна-тундра	3286	53-45-40	0.520	$7.59 \cdot 10^{-8}$	1450
III-93	Монче-тундра	3823		0.169	$2.43 \cdot 10^{-8}$	1440
513-в	То же	3770	35-40	0.213	$6.89 \cdot 10^{-8}$	2260

закономерности в кинетике выделения Ar⁴⁰ из плагиоклазов с широким спектром кажущихся значений K-Ar возраста.

На рис. 9 полученные аргонограммы плагиоклазов расположены по степени их омоложения, т.е. верхние кривые (1-4) принадлежат плагиоклазам с возрастом от 8 до 4 млрд лет, далее следуют три аргонограммы (5-7) минералов с возрастом от 3.4 до 2.7 млрд лет, и, наконец, последние кривые относятся к минералам с кажущимся возрастом 1.8-1.34 млрд лет.

Все плагиоклазы характеризуются тремя областями выделения аргона. Однако относительное распределение его по этим трем областям различно. По мере продвижения от плагиоклазов, не содержащих избыточный аргон (8, 9, 10), к плагиоклазам с аномально большим его количеством содержание аргона увеличивается в высокотемпературном и низкотемпературном положениях, приводя к тому, что один из основных пиков (вто-

Темноцветные минералы				
Минерал	№ образцы (лаб.)	K, %	Ar ⁴⁰ , г/г	Возраст, $\times 10^6$ лет
	-	-	-	-
Зеленая роговая обманка	2679	0.212	$6.12 \cdot 10^{-8}$	2260
	-	-	-	-
Диопсид	3822	0.122	$8.43 \cdot 10^{-8}$	3510
Гиперстен	3474	0.016	$3.12 \cdot 10^{-8}$	5310
	-	-	-	-
Роговая обманка + моноклинный пироксен	2904	0.175	$3.44 \cdot 10^{-8}$	1780
Зеленая роговая обманка	4743	0.659	$1.44 \cdot 10^{-7}$	1900
Зеленая роговая обманка	3767	0.930	$2.15 \cdot 10^{-7}$	1970
Роговая обманка с реликтами моноклинового пироксена	3285	0.490	$1.25 \cdot 10^{-7}$	2090
Зеленая роговая обманка	3824	0.740	$1.45 \cdot 10^{-7}$	1770
Биотит из цемента метазюльвия	3769	6.89	$1.58 \cdot 10^{-6}$	1960

рой), отчетливо видный на аргонограммах минералов без избыточного аргона и, по-видимому, генетически связанный с калием, проявляется совсем слабо. Для иллюстрации в табл. 8 приведены рассчитанные по кинетическим кривым данные по соотношению количества аргона между третьим и вторым положениями, а также между первым и вторым. Образцы расположены по мере убывания возраста. Отчетливо видно закономерное увеличение количества аргона в третьем положении по отношению ко второму в 20 раз по мере увеличения кажущегося возраста. С увеличением количества избыточного аргона увеличивается и количество аргона в первом положении по отношению ко второму, но менее закономерно. Это может быть объяснено большей подвижностью аргона при его отжиге из первого положения.

Попытаемся решить вопрос о том, какое количество аргона, образованного из калия, характерно для каждого из трех

Т а б л и ц а 8

Распределение избыточного Ar^{40}
по энергетическим положениям в плагиоклазах
Главного хребта

№ образца (лаб.)	K, %	Возраст, $\times 10^6$ лет	Ar^{III}/Ar^{II}	Ar^I/Ar^{II}
4690	0,085	8600	8,3	3,7
4746	0,181	4050	6,9	7,3
4745	0,138	3400	2,3	4,6
4744	0,181	2660	1,5	2,9
3768	0,257	1860	0,42	0,8
4742	0,134	1340	0,42	-

выделенных энергетических положений Ar^{40} в плагиоклазе, т.е. подойдем к решению вопроса об эталонной аргонограмме плагиоклаза, не содержащего избыточного аргона. В качестве первого варианта за стандартное распределение аргона в плагиоклазах возможно принять его распределение между положениями в обр. 3768 с возрастом $1800 \cdot 10^6$ лет (рис. 9, 8). Это обосновывается тем, что только для этого образца возраст плагиоклаза совпадает с возрастом роговой обманки. Таким образом, в нем нет избыточного аргона и отсутствуют потери радиогенного Ar, т.е. значение возраста $1800 \cdot 10^6$ лет соответствует времени метаморфизма. Кроме того, плагиоклазы из образцов 3286 и 4742 с возрастом, несколько омоложенным (до $1450 \cdot 10^6$ лет), характеризуются уменьшением или отсутствием аргона в первом положении. Количество аргона в третьем положении, так же как и для обр. 3768, составляет 20–30% от общего содержания.

Согласно стандартной аргонограмме наших плагиоклазов, количество радиогенного аргона в первом положении составляет 30%, во втором – 50% и в третьем – 20% от общего содержания. Таким образом, всюду, где на аргонограммах проявляется второй пик, возможно из сопоставления его площади с общей площадью аргонограммы оценить количество аргона, содержащегося в этой области. Зная, что это количество составляет 50% от всего радиогенного аргона, можно исключить избыточный аргон. Пересчитанные значения возраста (табл. 9) укладываются в интервал времени $1350-1900 \cdot 10^9$ лет.

Безусловно, достоверность проведенной интерпретации целиком обуславливалась правильностью оценки количества аргона, генетически связанного с калием, в каждом из энергетичес-

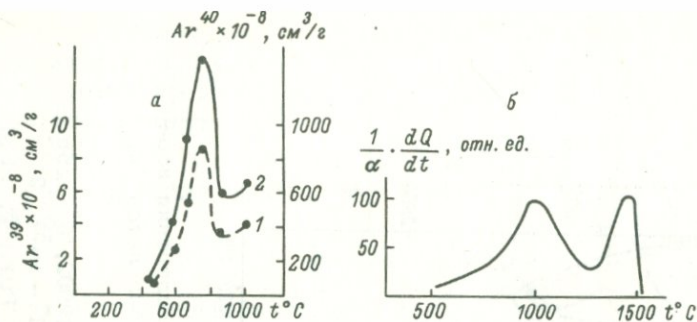


Рис. 10. Кинетика выделения аргона из метеорита Бер-беле (Шуколюков, Левский, 1972).

а - ступенчатый отжиг: 1 - Ar^{39} , 2 - Ar^{40} ; б - динамический отжиг Ar^{40} .

Т а б л и ц а 9

Кажущийся и исправленный K-Ar возраст плаггиоклазов Главного хребта

№ образца (лаб.)	Возраст, $\times 10^6$ лет	
	кажущийся	исправленный
4690	8600	Радиогенного Ar практически не видно
3087	7570	То же
5098	4560	1900
4746	4050	1350-1700
4745	3400	1700
4744	2660	1500
4752	2720	1550

ких положений. Таким образом, результат зависит от выбора эталонной, характерной для плаггиоклазов без избыточного аргона аргонограммы и от степени ее стандартности по отношению ко всем плаггиоклазам. Выбор стандартных аргонограмм различных минералов с ненарушенным K-Ar отношением чрезвычайно важен. В настоящее время он в какой-то мере решен только для биотитов (Морозова и др., 1973). Для плаггиоклаза этот

вопрос решить сложно. В этом минерале K-Ar отношение часто нарушается за счет потерь аргона из низкоэнергетического положения, а также за счет присутствия избыточного аргона. Для решения вопроса - выбора стандартной аргонограммы - целесообразно использовать данные метода определения возраста по отношению Ar^{40} к Ar^{39} . Ar^{39} образуется из K^{39} путем облучения образца потоком нейтронов по реакции n, p . Изучая

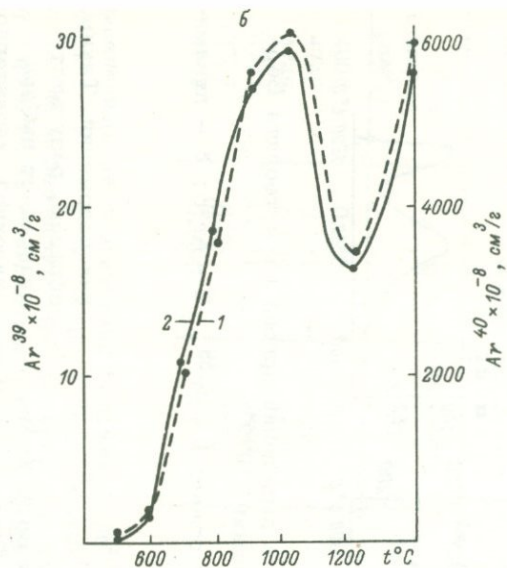
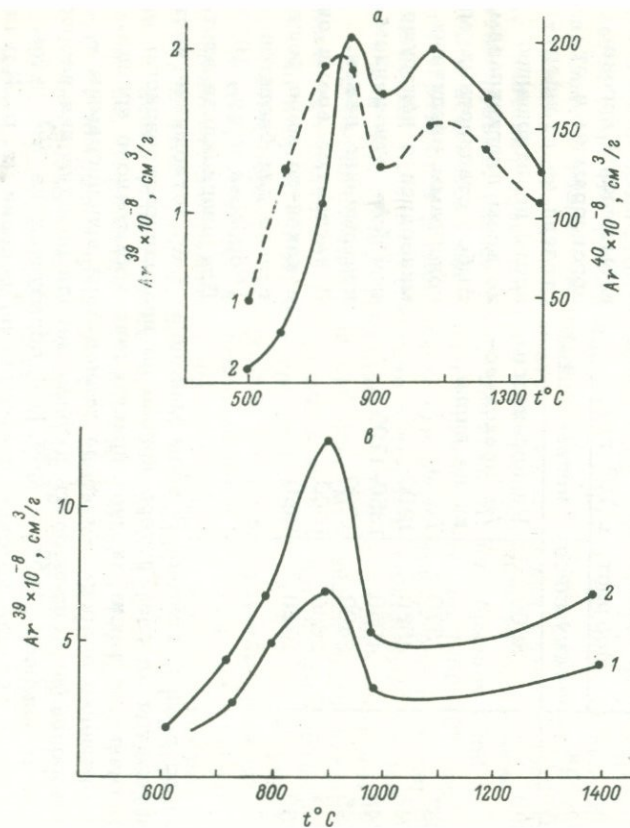


Рис. 11. Кинетика выделения изотопов аргона из лунных базальтов (а, б) и плагиоклазов (в).

Базальт: а - обр. 12002, б - обр. 12013 (Turner, 1971); 1 - Ar^{39} , 2 - Ar^{40} ; в - плагиоклазы (Turner, et al., 1972); 1 - обр. 14073, 2 - обр. 14310.

Рис. 12. Кинетика выделения аргона из диабазовых даек Либерии (Lanphere, Dalrymple, 1971).

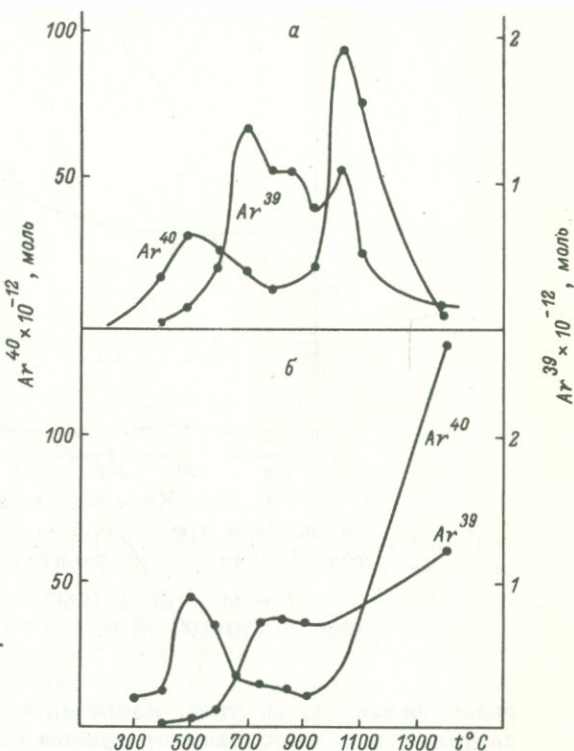
а - обр. 8L520, б - обр. 8L550.

энергетическое распределение Ar^{39} , мы безусловно увидим картину выделения аргона, образованного из калия. В связи с тем что для земных плагиоклазов подобных данных в настоящее время нет, мы обратились к результатам исследования некоторых метеоритов и лунных пород.

На рис. 10 представлена кривая ступенчатого отжига Ar^{39} для метеорита Бербелле и кривая динамического отжига Ar^{40} (Шуколюков, Левский, 1972). Можно считать, что основная масса калия в метеорите связана с плагиоклазовой составляющей. Для обеих кривых характерен основной максимум в области температур 800°C – 1000°C . Доля аргона, оставшаяся в образце выше этой температуры, составляет около 20–30%, как и в нашей эталонной аргонограмме. Рассмотрим кривые выделения аргона из лунных базальтов Аполло-12 (Turner, 1971). Эти породы в основном состоят из основных плагиоклазов (обр. 12002, 12013, рис. 11, а,б). Общее количество Ar^{39} в высокоэнергетическом положении в них не превышает 30%.

Наконец, имеются данные для чисто отобранных плагиоклазов - Аполло-14 (Turner et al., 1972). Приведенные кривые (рис. 11,в) указывают, что основное количество Ar выделяется в области 800 – 1000°C и только 20% Ar остается в более высокотемпературном положении. Это подтверждается и исследованиями по кинетике выделения аргона из кристаллических базальтов Аполло-12.

Таким образом, независимо от номера плагиоклазов (лаб-



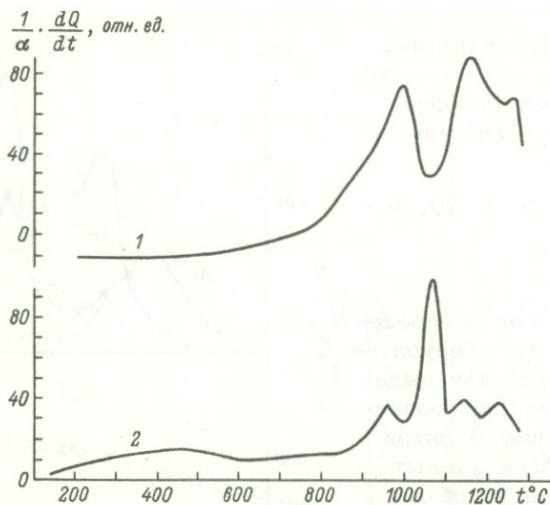


Рис. 13. Кинетика выделения аргона из пироксенов хребта габбро-норитов-лабрадоритов Монче-Чуна-Волчьих тундр.

1 - обр. 3785 ($7500 \cdot 10^6$ лет), 2 - обр. 4686 ($1650 \cdot 10^6$ лет).

радор, битовнит, анортит) характер выделения Ar^{39} и Ar^{40} стандартен, т.е. в высокотемпературном положении находится 20–30% Ar от общего содержания, что соответствует и эталонной кривой (обр. 3768). В то же время эталонная аргонограмма этого образца отличается существованием Ar^{40} в первом положении, и поэтому вопрос о существовании аргона, связанного с калием, в первом положении остается открытым. Однако принципиально это не нарушает предложенный подход к интерпретации данных и только занижает все вычисленные значения возраста наложенного процесса по плагиоклазам на 30%. В связи с распределением избыточного аргона в кристаллической структуре плагиоклазов интересно рассмотреть характер выделения Ar^{40} и Ar^{39} из диабазовых даек Либерии с избыточным содержанием Ar^{40} , в состав которых входят плагиоклазы и пироксены (Lanphère, Dalrymple, 1971).

Кажущийся возраст диабазов колеблется от 1120 до 186×10^6 лет, а возраст по геологическим данным составляет $170-180 \cdot 10^6$ лет. Авторы попытались вычислить истинный возраст методом Ar^{40}/Ar^{39} , но избыточный аргон не удалось исключить путем последовательного измерения отношения Ar^{40} к Ar^{39} методом ступенчатого отжига. Кривые кинетики выделения Ar^{39}

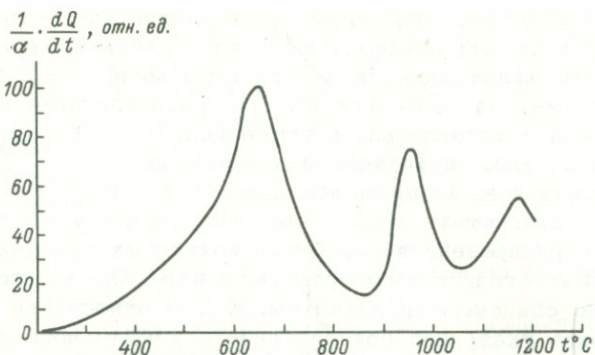


Рис. 14. Кинетика выделения аргона из плагиоклаза Главного хребта Монче-тундры обр. 3097 ($5030 \cdot 10^6$ лет).

и Ar^{40} для двух диабазовых даек приведены на рис. 12. Кинетика выделения Ar^{39} , образованного из калия, соответствует температурной области выделения на аргонограмме, выбранной нами в качестве эталонной. Кинетика выделения Ar^{40} аналогична нашим данным для плагиоклазов с аномально высоким возрастом. Большие количества аргона в первом и последнем положениях затушевывают проявление среднего пика. Это еще раз подтверждает правильность выбранного нами эталона и возможное существование избыточного аргона в плагиоклазах не только в низкоэнергетическом, но главным образом в высокоэнергетическом положении. То же самое наблюдается при сравнении аргонограмм пироксенов обр. 3785 и 4686 (рис. 13). Присутствие больших количеств избыточного аргона в обр. 3785 ($7,5 \times 10^9$ лет) затушевывает основной пик радиогенного аргона, который четко проявляется на аргонограмме пироксена без избыточного аргона ($1650 \cdot 10^6$ лет).

Как уже отмечалось, возраст плагиоклаза после внесения поправки датирует время наложенного процесса ($1400-1800 \cdot 10^6$ лет). Присутствие избыточного аргона в легко выделяемом положении однозначно определяет его окончательное распределение во время последнего метаморфизма. Время формирования хребта оказалось возможным оценить по плагиоклазу (рис. 14, обр. 3097). Он оказался единственным образцом с аномально высоким значением возраста $5030 \cdot 10^6$ лет, в котором возможно было учесть содержание избыточного аргона (по второму пику). Возраст, рассчитанный после поправки, оказался равным 4000×10^6 лет и согласуется с возрастом моноклинового пироксена $3700 \cdot 10^6$ лет.

Таким образом, следует отметить плодотворность применения метода динамического отжига для изучения распределения аргона внутри кристаллической структуры минералов. Использование этого метода позволило изучить распределение избыточного аргона в плагиоклазах, а также подойти к выбору стандартной аргонограммы, свойственной плагиоклазам.

В заключение, возвращаясь к вопросу о генезисе избыточного Ar^{40} , следует отметить, что относительно к внутрикристаллическое распределение аргона в изученных породах не противоречит импрегнационным представлениям. Однако не все факты легко объясняются захватом. К ним относятся:

- 1) ранее указанная приуроченность избыточного аргона исключительно к одному носителю в валовой пробе;
- 2) аномально высокие содержания избыточного аргона, доходящие до 10^{-2} см³/г;
- 3) так называемый „возрастной эффект“, т.е. присутствие больших количеств избыточного аргона в более древних геологических образованиях.

Изучение кинетики выделения избыточного аргона из минералов безусловно способствует решению вопроса о его генезисе.

Авторы пользуются случаем поблагодарить В.А.Масленикова и Е.В.Шаркова за представленные полевые материалы и обсуждение результатов. Большую признательность авторы выражают профессору Э.К.Герлингу за ценные советы и постоянное внимание к проблеме избыточного аргона.

Л и т е р а т у р а

- Виноградов А.П., Тугаринов А.И. О геохронологии докембрия восточной части Балтийского щита. - В кн.: Геология и геохронология докембрия. Л., 1964, с. 185-204.
- Герлинг Э.К., Шуклюков Ю.А., Кольцова Т.В., Матвеева И.И., Яковлева С.С. Определение возраста основных пород по K-Ar методу. - Геохимия, 1962, № 11, с. 931.
- Герлинг Э.К., Маслеников В.А., Морозова И.М., Матвеева И.И., Васильева С.Н. Древнейшие ультраосновные и основные породы Монче-тундры (Кольский полуостров) и новые данные об абсолютном возрасте подкорового вещества Земли. - В кн.: Абсолютный возраст докембрийских пород СССР. Л., 1965а, с. 11-34.
- Герлинг Э.К., Пушкарев Ю.Д., Котов Н.В. Поведение некоторых минералов при нагревании в условиях повышенного давления аргона. - Изв. АН СССР, 1965б, сер. геол., № 11, с. 3.

- Герлинг Э.К., Морозова И.М., Шуколюков Ю.А., Маслеников В.А., Левченко О.А., Матвеева И.И., Васьковский Д.П. Об избыточном содержании Ar^{40} в хлорите. - Геохимия, 1967, № 10, с. 1035.
- Герлинг Э.К., Маслеников В.А., Морозова И.М. Древнейшие горные породы Балтийского щита. - В кн.: Геология докембрия. М., 1968, с. 136-141 (МКК, XXIII сессия, докл. сов. геол., проблема 4).
- Герлинг Э.К., Морозова И.М. Современные проблемы калий-аргоновой геохронологии. - Труды ХУ сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., 1969, с. 325-339.
- Герлинг Э.К., Овчинникова Г.В. К вопросу о постоянстве скорости радиоактивного распада. - Геохимия, 1970, № 8, с. 891.
- Герлинг Э.К., Морозова И.М., Никитин Ю.В., Овчинникова Г.В., Спринцсон В.Д. Радиологическая интерпретация аномальных значений возраста земных и лунных пород. - В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972, с. 429.
- Герлинг Э.К., Маслеников В.А., Морозова И.М., Спринцсон В.Д., Никитин Ю.В. Явление метаморфизма и K-Ar отношения в основных породах массива Монче-Чуна-Волчьих тундр. - В кн.: Новые данные абсолютной геохронологии. М., 1974а, с. 144-159.
- Герлинг Э.К., Ашкинадзе Г.Ш., Спринцсон В.Д. О возможном нахождении в природе продуктов радиоактивного распада сверхтяжелых элементов. - Геохимия, 1974б, № 5, с. 673-687.
- Жиров К.К., Кравченко М.П. Об избыточном аргоне в некоторых минералах. - Геохимия, 1970, № 11, с. 1349.
- Жиров К.К., Докучаева В.С., Бабкина К.М. К геохимии гелия и аргона при автометаморфическом изменении пород Мончегорского плутона. - ДАН СССР, 1972, сер. геол., т. 207, № 5, с. 1216.
- Маслеников В.А. Абсолютная геохронология докембрия восточной части Балтийского щита. - В кн.: Геология и глубинное строение восточной части Балтийского щита. Л., 1968, с. 60-77.
- Маслеников В.А. Древнейший докембрий Кольского полуострова. Автореф. докт. дисс. М., 1969.
- Морозова И.М., Шуркина Л.К., Спринцсон В.Д. Масс-спектральный термический анализ породообразующих минералов (аргонография биотитов). - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., 1974, с. 46-67.
- Шарков Е.В. О формационной характеристике интрузии габбро-норитов-лабрадоритов Главного хребта Мойчи и Мончегорского плутона (Кольский полуостров). - В кн.: Проблемы магматизма Балтийского щита. Л., 1971, с. 153-158.
- Шуколюков Ю.А., Левский Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., 1972, с. 233-250.

- Kirsten T., Müller O. Argon and potassium in mineral fractions of three ultramagmatic rocks from the Baltic shield. - In: Radioactive Dating and Methods of Low level Counting, Vienna, 1967, p. 483.
- Lanphere M.A., Dalrymple G.B. A test of the $Ar^{40}-Ar^{39}$ age spectrum technique on some terrestrial materials. - Earth Plan. Sci. Lett., 1971, v. 12, N 4, p. 359.
- Turner G. $Ar^{40}-Ar^{39}$ ages from the lunar maria. - Earth Plan. Sci. Lett., 1971, v. 11, N 2, p. 169.
- Turner G., Huneke J.C., Podosek F.A. and Wasserburg G.J. $Ar^{40}-Ar^{39}$ systematics in rocks and separated minerals from Apollo 14. - In: Proc. of the Third Lunar Science Confer., v. 2, Houston, Texas, 1972, p. 1589.

ИЗБЫТОЧНЫЙ АРГОН
В ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ
ИЗ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОДВведение

Минералы с повышенным содержанием гелия, которое не может быть объяснено накоплением при распаде известных радиоактивных элементов („избыточный” гелий), были обнаружены Р.Стреттом еще в 1908 г. Такими минералами оказались бериллы и некоторые сильвины и карналлиты (Герлинг, 1961). В дальнейшем обнаружили в бериллах и избыточный аргон (Aldrich, Nier, 1948). С тех пор список минералов, содержащих избыточные газы, значительно пополнился. Интересно, что в число этих минералов вошли не только образующиеся в „особых” условиях (минералы пегматитов, гидротермальных жил – берилл, турмалин, кордиерит, топаз и др.), но и „обычные” породообразующие минералы (полевой шпат, кварц, биотит). Однако содержание избыточных газов в последних гораздо меньше – аргона до $6 \cdot 10^{-6}$ см³/г (Damon et al., 1967). В последние годы обнаружен избыточный аргон (до 10^{-6} см³/г) в молодых вулканических породах (Damon et al., 1967; Dalrymple, 1969; Krummenacher, 1970). Столь пристальное внимание исследователей к проблеме избыточного аргона естественно – ведь затрагиваются принципиальные основы весьма распространенного K-Ar датирования пород.

Сторонники гипотезы о нерადиогенном происхождении избыточных газов полагают, что эти газы были захвачены минералами из магматического расплава (или раствора), обогащенного газами. Однако эта гипотеза имеет ряд существенных неясностей и возражений: не ясен механизм захвата и удержания газов; представление о существовавших в магме парциальных давлениях гелия и аргона гипотетично; неубедительно объяснение „возрастной” зависимости (Damon, Kulp, 1958). Другая группа исследователей считает, что избыточные газы радиогенного происхождения, т.е. что как Ar, так и He образовались в бериллах и других экзотических минералах после их остывания в результате неизвестного ядерного процесса (Герлинг и др., 1968; Морозова и др., 1969). К сожалению, убедительных прямых доказательств существования такого процесса получено не было, хотя не случайно пегматиты, где встречаются минералы с наибольшим содержанием избыточных газов, вообще являются средоточием редких элементов.

Таким образом, происхождение избыточных газов до сих пор не выяснено. Отметим, что сторонниками обеих гипотез отрицалась возможность нахождения значительных количеств избыточных газов в газовой-жидких включениях (Damon, Kulp, 1958; Вороновский, 1965; Морозова и др., 1969). В то же время абсолютное большинство природных минералов в том или ином количестве содержит включения-реликты минералообразующих сред. Свободные от включений кристаллы очень редки. Во включениях исследователями были обнаружены различные газы - CO_2 , N_2 , H_2 и др. (Хитаров, 1965). Очевидно, во включениях могут находиться и радиогенные газы. Однако конкретных данных о содержании радиогенного аргона ($\text{Ar}_{\text{рад}}$) во включениях из минералов, являющегося помехой при датировании, очень мало.

Х.Липполт и В.Гентнер в 1963 г., проведя исследование на изотопном уровне, впервые обнаружили во включениях $\text{Ar}^{40}_{\text{рад}}$ в количествах $(0.03 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{г}$ из трех образцов гидротермальных нижепермских флюоритов Шварцвальда (Lippolt, Gentner, 1963). В дальнейшем было исследовано еще 8 образцов флюорита (Lippolt, 1965). В 1963 г. Ф.Лютвейн и Г.Каплан указали на возможность нахождения $\text{Ar}^{40}_{\text{рад}}$ в кварце и топазе (Leutwein, Kaplan, 1963). С.Н.Рама с сотрудниками (Rama et al., 1965) обнаружили во включениях из 4 образцов кварца и флюорита $\text{Ar}^{40}_{\text{рад}}$ в количестве $(0.007-0.2) \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{г}$, а в одном образце кварца, отобранном из метаморфизованных докембрийских пород, - $12 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{г}$. $\text{Ar}_{\text{рад}}$ в большей своей части был избыточным. По растворимости Ar в воде при 100°C авторами было оценено его парциальное давление в среде минералообразования, которое составило несколько атмосфер.¹ Дж.Нотон, Дж.Функхаузер и Н.Барнес (Funkhouser, Naughton, 1968; Naughton et al., 1966) сообщали о результатах определения возраста ($\text{K}-\text{Ar}$ методом) в богатых жидкими включениями ксенолитах ультраосновных пород из современных лавовых потоков. Высокие значения возраста (до 3 млрд лет) были связаны с $\text{Ar}^{40}_{\text{рад}}$, находящимся во включениях и извлекаемом из них дроблением в вакууме. Исследования показали, что значительная доля $\text{Ar}^{40}_{\text{рад}}$ (50-70%) содержится во включениях. В базальте (основной массе лавовых пород) $\text{Ar}_{\text{рад}}$ не был обнаружен. В 70-х годах были опубликованы работы В.Г.Боголепова, Б.М.Найденова и Э.Я.Польвянного (Боголепов и др., 1970; Найденов и др., 1970; Найденов и др., 1972) с результатами изучения $\text{Ar}_{\text{рад}}$ в 11 образцах кварца из месторождений Центрального Казахстана, Вольны, Кольского полуострова.

¹ Если предполагать, что в момент образования минерала вода находилась не в жидком, а в парообразном состоянии, то $P_{\text{Ar}} \leq 0.1$ атм. (герлинг и др., 1968).

Авторы пришли к выводу, что имеющийся во включениях $Ar_{рад}$ в основном $(0.08 \div 1) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ - избыточный. В работе К. Харпера и С. Шамела (Harper, Schamel, 1971) сообщается о присутствии избыточного $Ar_{рад}$ - $(0.97 \div 3.9) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ - в жильном кварце с большим количеством включений. Авторы выделяли газ расплавлением образцов, поэтому не исключена добавка $Ar_{рад}$ из решетки. Чрезвычайно интересные сведения привел О. Шеффер с соавторами (Schaeffer et al., 1970) о содержаниях изотопов He и Ar во включениях в лунном образце № 12013, который характеризовался необычным строением, химическим составом и возрастом (7.9 млрд лет - по $K-Ar$ методу). Авторы предположили, что этот образец не часть лавового потока (возраст которого 2.8 млрд лет), а более древняя порода, выброшенная в место стоянки Аполло-12 в результате сильного удара метеорита. Однако определения возраста того же образца, но раздробленного или истертого, показывают значения лишь 3.6-3.8 млрд лет, что говорит о наличии $Ar^{40}_{рад}$ во включениях (более 90%). Авторы считают, что $Ar^{40}_{рад}$ из включений ($\sim 74 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$) образовался не в образце, о чем свидетельствует, по их мнению, постоянство содержания гелия вне зависимости от раздробленности. В обычных лунных породах и метеоритах, как показал Дж. Функхаузер с сотрудниками (Funkhouser et al., 1970), таких явлений не наблюдается. Авторы исследовали состав газов (без изотопного анализа) лунных пород, метеоритов (12 образцов) и земного оливинового базальта. Содержание аргона в космических объектах равно $(0.02 \div 3.9) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, в земном образце - $(0.33 \div 0.42) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. В целом упомянутые работы показали, что во включениях содержится заметные количества $Ar_{рад}$. Сопоставление содержаний его с концентрацией K показало, что $Ar_{рад}$ в основном захвачен из минералообразующей среды. В одном случае было оценено парциальное давление аргона в этой среде.

В настоящей статье приводятся результаты определения количества $Ar_{рад}$ из включений в различных породах и минералах, преимущественно древних (всего более 130 образцов), в некоторых случаях оценивается его парциальное давление, обсуждаются вопросы происхождения радиогенного аргона из включений. Изотопный состав He и Ar рассматривается лишь как аргумент при обсуждении результатов, вопросы геохимии изотопов He и Ar из включений исследовались нами ранее (Прасолов, Тлстихин, 1969, 1970а, 1970б; Прасолов, 1972; Толстихин и др., 1974).

Необходимо конкретизировать, какие именно включения мы исследовали и вообще что такое включения в минералах. Как отмечал Н.П. Ермаков (1960), „под включением вообще следует понимать всякий участок, в процессе кристаллизации герметически изолированный и имеющий с ним фазовую границу“.

Различают первичные включения, возникшие в минерале в ходе его кристаллизации, и вторичные, появившиеся в теле кристалла после его образования. Исследование включений осуществляется путем изучения препаратов под микроскопом, т.е. объектом изучения геологов являются включения с размером ≈ 1 мкм – макронарушения в кристаллах. Однако, очевидно, в теле кристалла могут присутствовать нарушения и меньших размеров – от 0.1 мкм до десятков ангстрем (дефекты кристаллической решетки). К сожалению, классификации включений – пустот по размерам не существует. Для аналогии воспользуемся классификацией, принятой для дисперсных систем. Взвесьям (размер частиц > 0.1 мкм) соответствуют включения, заполненные веществом маточной среды; коллоидным растворам (размер частиц – 0.001–0.1 мкм) – микродефекты кристаллической решетки, заполненные газами как среды минералообразования, так и образовавшимися в минерале – радиогенными; наконец, истинным растворам (частицы < 0.001 мкм) соответствуют газы, растворенные или образовавшиеся в минерале.

Очевидно, что наиболее представительными для характеристики среды минералообразования будут газы именно из включений. Состав газов из „пустот“ меньших размеров (< 0.1 мкм) должен отличаться от состава газов среды минералообразования в гораздо большей степени вследствие образования радиогенных газов и различий коэффициентов растворимости газов в минералах.

Методика исследований

Упомянутые особенности необходимо учитывать при выборе метода выделения газов из минералов. Так, нагревание образцов должно приводить к выделению газов как из включений, так и из более мелких нарушений в кристаллах.² При механическом разрушении (дроблении, истирании), которое мы применяли, выход зерен с размером $\lesssim 0.1$ мкм пренебрежимо мал.³ Следовательно, выделятся газы лишь из включений.⁴ Однако

² В дальнейшем для простоты изложения газы, находящиеся в нарушениях размером < 0.1 мкм, будем называть газами из кристаллической решетки.

³ Дальнейшее измельчение образцов затруднительно технически и требует приложения большого количества энергии, что может привести к выделению газов из кристаллической решетки и потому нежелательно.

⁴ Как показывают расчеты, при том способе дробления

при механическом разрушении образцов не все зерна имеют размер меньше, чем размер включения. Поэтому измеренные количества газов всегда ниже фактических. При проведении количественных расчетов вводилась поправка на неполноту извлечения по методике, основанной на учете вероятности вскрытия включения при определенном размере зерен и данных granulометрического анализа. При построении гистограммы распределения содержаний изотопов и таблиц с фактическим материалом использовались результаты измерений без введения поправки на неполноту извлечения.

Подробно методика измерений уже описана (Толстихин, Прасолов, 1971). Для извлечения газов из включений иногда применялось нагревание, но чаще механическое разрушение в вакууме. Вес образца обычно составлял ~ 10 г. Из кристаллической решетки газ выделялся плавлением. Ректификация He и Ar, измерение количеств (больших) и подготовка ампул с препаратами выполнялись на модернизированной установке Хлопина-Герлинга. Изотопный анализ аргона и измерение малых количеств осуществлялись на масс-спектрометре MS-10, изотопный анализ гелия выполнялся И.И.Толстихиным в ФТИ АН СССР на магнитно-резонансном масс-спектрометре. Фон всего комплекса аппаратуры составлял: $Ar^{40}_{возд} \approx 10^{-8}$ см³/г, $Ar^{40}_{рад} \approx 4 \times 10^{-9}$ см³/г, $He^4 \approx 10^{-8}$ см³/г.

Распределение $Ar_{рад}$ во включениях

Содержание $Ar_{рад}$ в различных породах и минералах (около 170 образцов) изменяется в широком диапазоне - от 10^{-8} до 10^{-4} см³/г (рис. 1, а). В половине образцов его содержание превышает $5 \cdot 10^{-7}$ см³/г. Для сравнения на рис. 1, б, в приведены гистограммы распределения воздушного аргона и радиогенного гелия.

Распределение $Ar_{рад}$ только в горных породах и богатых калием минералах (рис. 2, а) заметно отличается от общего распределения. Для половины из 58 образцов характерно содержание более 10^{-6} см³/г, а для изверженных и метаморфических пород (исключая осадочные) - более $4 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Вполне возможно, что значительная часть $Ar_{рад}$ образовалась *in situ* и проникла во включения из кристаллической решетки в результате диффузии. По-видимому, не случайно максимальные содер-

в вакууме, который применялся нами, выделение тепловой энергии за все время дробления (20 мин.) составляет менее 300 кал/г. атом образца, что гораздо ниже энергии активации He и Ar в минералах (~ 5000 кал/г. атом).

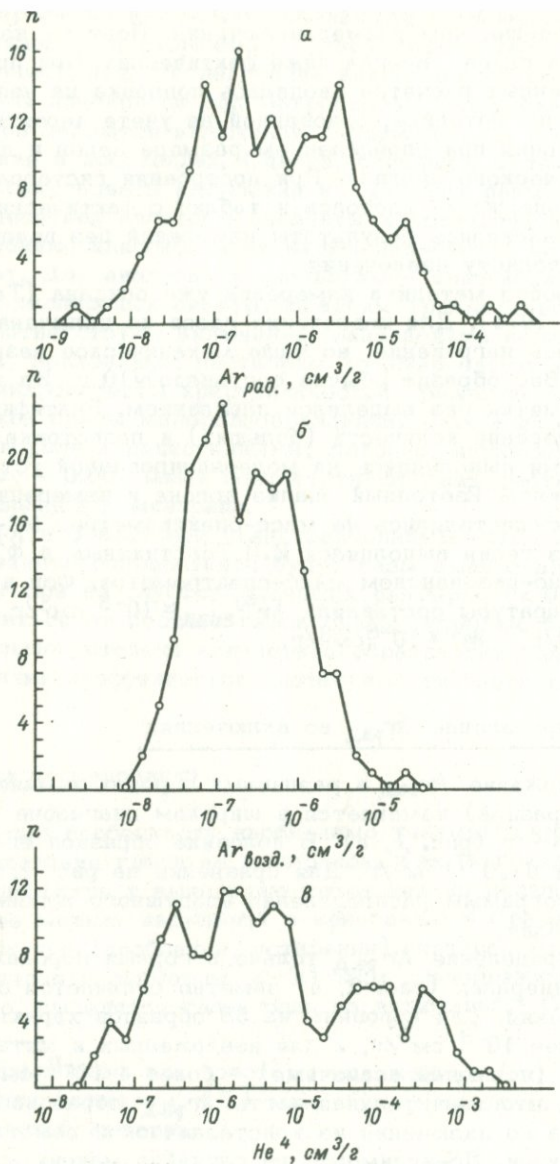


Рис. 1. Распределение $Ar_{рад}$ (а), $Ar_{возд}$ (б) и He^4 (в) в газожидких включениях из минералов и горных пород по данным автора и других исследователей.

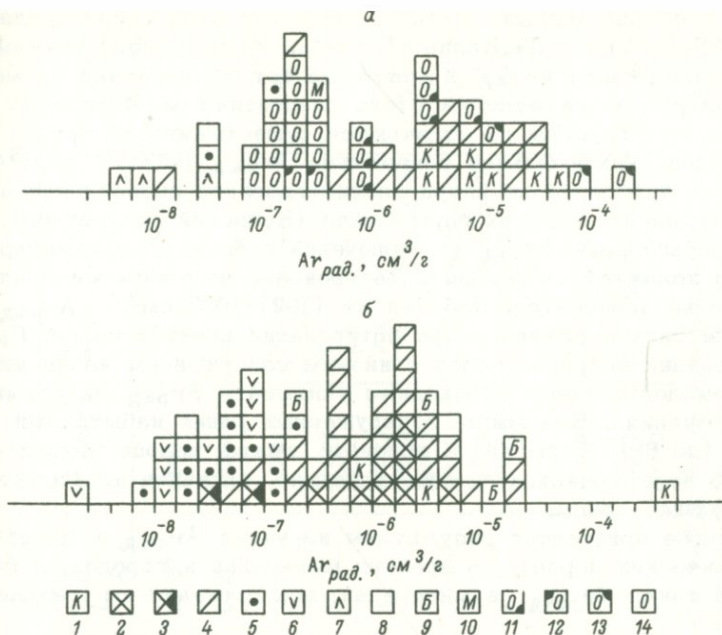


Рис. 2. Гистограмма распределения $Ar_{рад.}$ в породах и калиевых минералах (а) и в минералах с микросодержанием калия - кварце, топазе, кальците, берилле (б).

1 - Кольский полуостров, Карелия; 2 - Алданский щит; 3 - Алданский щит, мезозойская зона милонитизации; 4 - Украинский щит; 5 - Центральный Казахстан (Pz); 6 - Средняя Азия (Pz-Mz); 7 - Армения, Камчатка, молодые лавы; 8 - магматогенные образования из других районов; 9 - бериллы; 10 - метеорит Еленовка; 11-14 - осадочные породы: 11 - Сибирская платформа (Ст), 12 - Русская платформа (Pz), 13 - сильвин и галит (Pz), 14 - Средняя Азия (Mz-Kz).

жания ($92 \cdot 10^{-6}$ и $206 \cdot 10^{-6}$ $см^3/г$) обнаружены в образцах сильвинита. Очевидно, долю $Ar_{рад.}$ попавшего во включение из решетки и не являющегося помехой при датировании, определить трудно. Поэтому интересно рассмотреть распределение $Ar_{рад.}$ в „бескалийевых“ минералах - кварце, топазе, кальците, берилле и других из пегматитовых тел, гидротермальных жил, изверженных и метаморфических пород. Содержание $Ar_{рад.}$ в этих образцах изменяется в широком диапазоне (рис. 2, б), причем если для всего распределения характерно медианное значение около $4 \cdot 10^{-7}$ $см^3/г$, то для докембрийских минералов (1,8-2,5 млрд лет) оно равно $1,5 \cdot 10^{-6}$ $см^3/г$, а для фанерозойских -

почти в 40 раз меньше ($4 \cdot 10^{-8}$ см³/г). В этой связи предположение П. Дамона и Дж. Калпа (Damon, Kulp, 1958) об изменении содержания $\text{Ar}_{\text{рад}}$ в магме за тот же интервал времени в сотни раз не кажется уж столь гипотетичным. Интересно отметить, что бериллы не отличаются существенно от других минералов. Максимальное содержание $\text{Ar}_{\text{рад}}$ ($457 \cdot 10^{-6}$ см³/г) отмечено в образце из кварц-плагиоклазового обособления в ультраосновных породах горы Сопча (Кольский полуостров).

Избыточный $\text{Ar}_{\text{рад}}$ из включений в бескальцевых минералах сильно искажает их возраст. Датирование по таким минералам обычно не проводится. Добавка же $(1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ см³/г $\text{Ar}_{\text{рад}}$ вряд ли сильно скажется при датировании древних пород. При определении возраста пород с низким содержанием калия или очень молодых пород необходимо учитывать $\text{Ar}_{\text{рад}}$, находящийся во включениях. Возможно, обнаруженный ранее избыточный $\text{Ar}_{\text{рад}}$ (до $6 \cdot 10^{-6}$ см³/г) в полевом шпате, кварце находится именно во включениях и, следовательно, захвачен из минералообразующей среды.

Ниже приводятся результаты изучения $\text{Ar}_{\text{рад}}$ в молодых вулканических породах, в древних минералах и породах, в бериллах, а также $\text{Ar}_{\text{возд}}$ в минералах, искусственно им насыщенных.

Молодые вулканические породы

Исследовались вулканические породы (возраст менее 3 млн лет) Камчатки и Армении. В камчатских образцах содержания $\text{Ar}_{\text{рад}}$ не превышают 10^{-7} см³/г (табл. 1). Эти данные согласуются с результатами исследований изотопов аргона из современных лав путем расплавления образцов (Dalrymple, 1969; Fisher, 1970; Kruppenacher, 1970). Содержания He не превышают $5 \cdot 10^{-8}$ см³/г.

В обсидиане из двух различных лавовых потоков Армении значения $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}$ ниже воздушных. В различных частях образца 7008 (табл. 1) получены значения $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}$ от 266 до 296 (в среднем около 282). Отсутствие фона органических соединений и HCl при измерениях на масс-спектрометре MS-10, а также измерения на масс-спектрометре высокого разрешения MB-2302 (обр. №№ 7008-4, 7008-5, 7104-2) позволяют считать измерения достоверными. Невозможность образования Ar^{36} в столь больших количествах ($\sim 10^{-8}$ см³/г) при ядерных реакциях, высокое содержание Ar в выделившемся газе (0.15-0.8%), низкое содержание гелия ($3 \cdot 10^{-8}$ см³/г), наконец, сам факт застывания лавы на поверхности Земли - все это позволяет предполагать захват воздуха во включения. По-видимому, при

Т а б л и ц а 1

Аргон из включений в молодых вулканических породах

№ обр.	Порода	Ar в газе, об. %	$\times 10^{-6}$ см ³ /г		Ar ⁴⁰ /Ar ³⁶	$\Delta_1, \%$	Ar ³⁶ /Ar ³⁸	$\Delta_2, \%$
			Ar	Ar рад.				
7052	Обсидиан (Камчатка)	0.02	0.05	0.037	1100	-73	-	-
7053	Андезит (Камчатка)	0.006	0.08	0.007	325	-9	-	-
7054	Базальт (Камчатка)	0.005	0.075	0.006	322	-8	-	-
7008-1	Обсидиан (Армения)	0.6	1.5	-	278+3	6	-	-
7008-2	То же	-	1.7	-	283.5+1	4.5	-	-
7008-3	" "	0.4	3.8	-	289+1	2.4	-	-
7008-4	" "	0.4	2.7	-	266+2	11	5.66+0.09	5.5
7008-5	" "	0.8	4.0	-	296+2	0	-	-
7008-6	" "	0.3	3.9	-	280.8+0.5	5.5	5.48+0.07	2.5
7008-7	" "	0.25	0.62	-	275+1	7	5.64+0.09	5.3
7008-8	" "	0.15	0.45	-	285.8+0.4	4	5.50+0.07	2.9
Среднее для обр. 7008		0.4	2.3	-	281.7	-	-	-
7104-1	Обсидиан (Армения)	0.65	9.0	-	290+1	2	5.26+0.06	-1.5
7104-2	То же	-	32	-	290+2	2	-	-

Примечание. Δ_1 - смещение отношения Ar⁴⁰/Ar³⁶ относительно воздушного, Δ_2 - то же для Ar³⁸/Ar³⁶. Обр. №№ 7008-1; 7008-8 - различные части одного и того же крупного образца. Выделение газа в обр. № 7104-2 производилось при плавке, в результате чего высвобождается Ar как из включений, так и из кристаллической решетки.

этом значительную роль играл процесс диффузии, который и привел к фракционированию изотопов при быстром застывании лавы. Подтверждением факта фракционирования изотопов являются значения Ar^{36}/Ar^{38} . Смещение этого отношения относительно воздушного примерно в два раза меньше, чем для Ar^{40}/Ar^{36} .⁵

Естественно, процесс внедрения (и выделения) газов в горячую ($\sim 1200^\circ C$) лаву при быстром застывании не мог проходить равномерно. Возможно, этим и объясняется разброс значений Ar^{40}/Ar^{36} в пределах одного образца. Заметим, что именно к такому выводу пришел Д.Круменейчер (Krummenacher, 1970), выявивший фракционирование изотопов воздушного аргона в молодых лавах (как в одну, так и в другую сторону) и объяснивший этим процессом наличие избыточного аргона в большей части образцов. Максимальное измеренное нами отклонение значений Ar^{40}/Ar^{36} от воздушного - 11%. Если предположить такое же отклонение и в другую сторону, то в образце можно было зафиксировать $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ см³/г „радиогенного“ аргона.

Древние минералы и породы

Вошьнь (УКШ). Исследовались минералы камерных пегматитов, вмещающие их граниты и основные породы - габбро-лаб-радориты - всего 37 образцов. Возраст гранитов, определенный Rb-Sr методом, составляет 1720 ± 70 млн лет (Горохов, 1964), а по K-Ar методу - $1.7 \div 1.9$ млрд лет (Труды..., 1957, 1958). При расчетах нами принимался возраст 1.8 млрд лет. Содержащие $Ar^{рад}$ в кварце и топазе составляет $(0.26 \div 10) \cdot 10^{-6}$ см³/г, $Ar^{40}/Ar^{36} = 10^3 \div 10^4$.

Сопоставление измеренных и теоретически рассчитанных (в соответствии с возрастом минералов и концентрацией калия в целом по минералу) содержаний $Ar^{рад}$ показывает (табл. 2), что в большинстве случаев в бескалиевых минералах наблюдаемые содержания не могут быть объяснены распадом K в минерале, даже если предполагать, что K сосредоточен лишь во включениях. В породах же $Ar^{рад}$ скорее всего проникал во включения из кристаллической решетки минералов. По-видимому, такова природа по крайней мере части $Ar^{рад}$ из включений. Рассчитанные и измеренные концентрации $Ar^{рад}$ различаются несильно; во включениях содержится сравнительно небольшая часть аргона.

5

Изотопный анализ в опытах с обр. №№ 7008 - $6 \div 7008$ - 8 проводился на MS-10, недостаточно высокое разрешение которого приводит к ошибкам из-за фона Ar^{40} на м/е = 38.

Учет влияния радиоактивного распада и других процессов позволил определить соотношения изотопов в газах, захваченных минералами пегматитов при их формировании из окружающей среды.⁶ Отношение Ar^{40}/Ar^{36} , в частности, составило 4000. Напомним, что эта величина важна при изохронном $K-Ar$ датировании с использованием координат Ar^{40}/Ar^{36} , K^{40}/Ar^{36} (Hayatsu, Carmichael, 1970).

В нескольких образцах сотового кварца Волыни была произведена оценка парциального давления $Ar_{рад}$ в минералообразующей среде. Для этого с помощью микроскопа определялся объем включений (пористость); измеренное количество $Ar_{рад}$ относилось к измеренному объему (сотовидные включения в кварце почти не содержат жидкости). Полученные величины примерно соответствуют парциальному давлению Ar внутри включений при комнатной температуре (табл. 3). Учитывая, что температура образования сотового кварца равна $\sim 600^{\circ}C$, получим величину парциального давления $Ar_{рад}$ в пегматитах Волыни (на стадии образования сотового кварца), равную $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ атм.

Мы далеки от мысли приписывать такую величину другим геологическим объектам, однако подчеркнем, что величина P_{Ar} в пегматитах Волыни уж очень мала по сравнению с той, которая требуется для объяснения импрегнации $Ar_{рад}$ в минералы.

Древнейшие ультраосновные породы Кольского полуострова. Изучались ультраосновные породы Кольского полуострова (гора Сопча), характеризующиеся высокими значениями $Ar_{рад}/K$ и соответственно большими величинами радиологического возраста (до 10,8 млрд лет). В этих породах 50-90% Ar (Герлинг и др., 1965) находится в нарушениях кристаллической решетки (рис. 3). Наши исследования показали, что значительная часть Ar и He (10-70%) находится во включениях и при дроблении образцов выделяется (табл. 4).

Для определения размеров включений и степени извлечения газа при дроблении производилось трехкратное изучение обр. № 7045 при разной степени измельчения. Измерение и расчеты показали, что включения чрезвычайно малы, их размер менее 2 мкм, а доля извлеченных газов невелика - 22-38%. Столь малые размеры включений, по-видимому, и определили плавный характер аргонограммы (без «зазубрин») в противоположность аргонограммам с крупными включениями (рис.3,а-в).

Многочисленные измерения обр. 7045 (табл. 5) выявили, кроме того, весьма неравномерное распределение содержаний $Ar^{40}_{рад}$, He^4 и их соотношений, что, по нашим данным, не характерно для мелкозернистых пород. Учитывая, что в целом в

6

Подробнее этот вопрос рассматривается в работах (Прасолов, Толстихин, 1970а; Прасолов, 1972; Толстихин и др., 1974).

Т а б л и ц а 2

Сопоставление измеренных и рассчитанных содержаний $Ar_{рад}$ в минералах и породах Вольны

№ образца	Минерал или порода	K $\times 10^{-6}$, г/г*	$Ar_{рад} \times 10^{-6}$, см ³ /г			
			расчет	измерение		избыток
				включе- ние	решетка	
Q-14	Кварц	23	0.26	0.52	≤ 0.1	> 0.3
Q-16	То же	7	0.08	2.2	$\leq 1.5 \pm 0.5$	> 2.1
Q-21	" "	23	0.26	0.85	$\leq 1.5 \pm 0.5$	> 0.6
7033	" "	20	0.23	0.90	$\leq 0.2 \pm 0.1$	> 0.7
7015	" "	27	0.30	1.0	≤ 0.3	> 0.7
7036	" "	45	0.51	4.8	$\leq 1.8 \pm 0.5$	> 4.3
7035	" "	24	0.27	3.7	≤ 0.8	> 3.4
Q-22	" "	84	0.95	5.0	-	> 4.0
7014	" "	490	5.5	9.1	≤ 1.0	> 3.6
γ-4	Гранит	43400	490	17	480	7
7020	То же	43800	492	17	480	5
7007	Габбро- лабрадо- рит	6300	66	1.1	55	-
7009	То же	7600	86	1.1	81	-

* Содержание K определено С.З.Яковлевой (ИГГД АН СССР) методом пламенной фотометрии.

Т а б л и ц а 3

Парциальное давление и количество $Ar_{рад}$ в сотовом кварце Вольны

№ образца	$Ar_{рад} \times 10^{-6}$, см ³ /г	$V_{вкл} \times 10^{-2}$, см ³ /г	$P, Ar_{рад} \times 10^{-4}$, атм.
7033	0.90	1.0	0.9
7034	3.0	1.9	1.6
7035	3.7	1.9	2.0
7036	4.8	2.3	2.1
Q-21	0.85	0.4	2.1

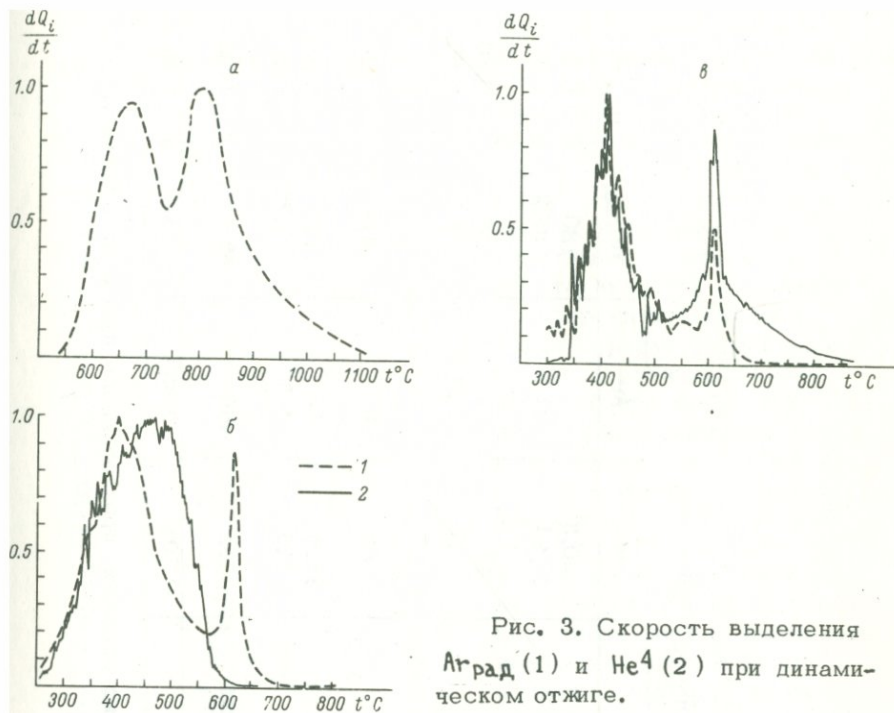


Рис. 3. Скорость выделения $\text{Ar}_{\text{рад}}$ (1) и He^4 (2) при динамическом отжиге.

а - оливиновый бластомилонит (обр. 7045); б - кварц, Алданский щит, средний размер включений 8 мкм (обр. Q-9); в - "сотовый" кварц, Вольтынь, размер включений около 25 мкм (обр. 7035).

образце содержится $\sim 145 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ $\text{Ar}_{\text{рад}}$: $180 \cdot 10^{-6}$, по нашим данным (табл. 4) и $108 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ - по Э.К.Герлингу и др., 1965, можно прийти к выводу, что во включениях содержится не менее 65% $\text{Ar}_{\text{рад}}$ и 50% He^4 от имеющихся в образце. По-видимому, подобные же данные должны быть свойственны и другим образцам пород горы Солчи.

Чрезвычайно высокое содержание $\text{Ar}_{\text{рад}}$ ($457 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) было зафиксировано в образце из кварц-плагиоклазового обособления (табл. 4, обр. 7316)⁷ в ультраосновных породах. Этот образец отличается от прочих очень низким значением $\text{He}^4/\text{Ar}_{\text{рад}}$, а также тем, что в выделившемся газе около 70% составляет компонента, конденсирующаяся (в вакууме) в ловушке при -196°C и неконденсирующаяся при -78°C , - по-видимому, угле-

⁷ Образец любезно предоставлен А.Житковым.

Т а б л и ц а 4

Ar и He ($\times 10^{-6}$ см³/г) в ультраосновных породах горы Сопчи

№ образца	Порода	He ⁴	Ar	Ar рад	He ⁴ /Ar рад
7045а	Оливиновый бластомилонит	20.3	-	180	0.11
7045б	То же	3.1	27.5	27.2	0.12
7101а	Перидотит	47	-	59	0.80
7101б	То же	4.7	7.2	7.1	0.65
7102а	" "	50	-	68	0.74
7102б	" "	9.5	48	47.7	0.20
7103а	Бронзитит	14.8	-	15.9	0.93
7103б	То же	5.3	3.3	3.25	1.5
7316а	Кварц-плагиоклазовое обособление	10.6	460	457	0.02
	Свободный газ	2.70%	2.33%	2.1%	1.16

П р и м е ч а н и е. Выделение газов из образцов производилось путем плавления (а) или дробления (б).

Т а б л и ц а 5

Количество выделившегося газа ($\times 10^{-3}$ см³/г) и Ar рад ($\times 10^{-6}$ см³/г) при разной степени измельчения образца 7045

№ опыта	Измерение			Расчет		
	Газ	Ar рад	He ⁴ /Ar рад	R, %	D, %	Ar рад
1	3.3	28.7	0.05	62	≈ 22	≈ 132
2	6.0	18.2	0.22	46	≈ 32	≈ 57
3	7.0	34.8	0.11	39	≈ 37	≈ 91
Среднее	5.4	27.5	0.12	-	-	93

П р и м е ч а н и е. R - выход фракции зерен (после дробления) с размером > 50 мкм; D - рассчитанная доля извлеченного из включений газа.

кислый газ. В остальных образцах углекислый газ отсутствовал.

Можно предполагать два механизма попадания радиогенных газов во включения - захват газов из магмы при образовании породы и выделение газов во включения (пустоты) из кристаллической решетки при перекристаллизации пород в результате резкого перепада давления, происшедшего при выбросе ксенолитов ультраосновных пород в верхние части земной коры. Имеющиеся данные пока не позволяют определенно указать на какой-либо из этих механизмов. Несмотря на сложность второго предположения, можно высказать некоторые доводы в его пользу. Например, неравномерность в содержании He и Ar, маловероятная в гомогенной магме; отсутствие характерных для магматического процесса газов (CO₂, H₂O). Кроме того, необходимо учитывать соображения общего характера.

Наблюдается некоторая общность в распределении изотопов He и Ar в древних ультраосновных ксенолитах Кольского полуострова, в ксенолитах ультраосновных пород современного лавового потока на одном из Гавайских островов (Naughton et al., 1966) и лунного образца № 12013 (Sehaeffer et al., 1970). Несмотря на различия в усло-

виях их современного нахождения, все они образовались в глубоких недрах планет, а затем были выброшены на поверхность, все они характеризуются „избыточным“ возрастом, в них обнаружены значительные количества Ar^{36} и He^4 во включениях, для всех характерны ненормально низкие значения $\text{He}^4/\text{Ar}^{36}$ в целом и приближающиеся к нормальному в кристаллической решетке. Различное время выброса этих образцов из глубин, свидетельствующее о различных условиях их существования в последние 2,5 млрд лет, а также отличающиеся условия их образования (в разные времена, на удаленных участках планеты и даже на различных планетах) вряд ли привели бы к подобной общности. Подобие геологической истории этих образцов – нахождение на больших глубинах при высокой температуре и давлении и выброс в верхнюю часть коры при резком изменении давления и температуры – могло обусловить эту общность. Если бы в результате гипотетических и сложных процессов скопление радиогенных газов в магме и захват их при кристаллизации вещества ксенолитов происходили еще до выброса, то непосредственно перед выбросом в магматической камере не должно было бы быть высоких парциальных давлений He и Ar , так как в противном случае основной массой (базальтом) было бы захвачено некоторое количество газов. Однако в базальте лавового потока Гавайев Ar^{36} отсутствует. Это ограничение еще более усложняет модель. Отнюдь не более сложными нам кажутся представления о том, что под воздействием резкого изменения давления произошла перекристаллизация вещества ксенолитов, в результате чего часть накопившихся He и Ar одновременно выделилась в пустоты. В результате фазовых переходов последующие потери гелия произошли вследствие термодиффузии. Однако количества Ar^{36} в породах Кольского полуострова и Луны слишком велики для того, чтобы образоваться из имеющегося в породе K^{40} . Одно из объяснений этому противоречию – гипотеза Э.К.Герлинга об изменении константы K -распада во времени (Герлинг, Овчинникова, 1970).

Как видим, любая из рассматриваемых моделей слишком гипотетична. Несомненно одно – большая часть Ar^{36} в древнейших ультраосновных породах Кольского полуострова находится во включениях.

Б е р и л л ы

Изучение аксессуарных бериллов, характеризующихся высокими содержаниями избыточных газов, показало, что во включениях содержится лишь незначительное количество Ar^{40} и He^4 (табл. 6). Эти данные подтверждают предположения исследователей о том,

Т а б л и ц а 6

Измеренные содержания ($\text{см}^3/\text{г}$) и соотношения изотопов
He и Ar в бериллах

№ образца	Район	Возраст, млн лет	He ⁴ , $\times 10^{23}$	He ³ /He ⁴ , $\times 10^{-6}$	Ar ⁴⁰ , $\times 10^{-6}$	Ar ⁴⁰ /Ar ³⁶ , $\times 10^3$	He ⁴ /Ar ⁴⁰ рад
7010а	Сибирь	350	0,052	0,14	3,5	1,44	19
7010б			5,61	0,19	472	130	11,9
7010в			7,0*	-	1600*	-	4,4
7011а	Сибирь	390	0,136	0,023	17,1	1,62	9,7
7011б			31,2	0,027	382	400	82
7011в			39,4*	-	1520*	-	26
7017а	Волынь	1800	0,112	0,31	0,25	1,18	600
7017б			1,25	1,1	3,7	24,0	340
7017в			1,70	1,05	43	-	39,5

П р и м е ч а н и е. Выделение газов из образцов производилось путем дробления (а), ступенчатого отжига (б) и плавления (в). Звездочкой отмечены данные из работы Э.К.Герлинга (1961).

что избыточные газы бериллов находятся не в микровключениях (Damon, Kulp, 1958; Вороновский, 1965).

Однако эти результаты сами по себе не проливают свет на вопрос о том, радиогенная или импрегнационная природа избыточных газов в бериллах. Э.К.Герлинг и Ю.Д.Пушкарев экспериментальным путем показали, что в бериллы, как и в другие минералы, внедряется Ar пропорционально температуре и давлению. Количество внедренного Ar при $P_{Ar} = 100$ атм. и $t = 1050^\circ\text{C}$ было определено ими в $3,67 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ (Герлинг и др., 1965). Исходя из этих данных и принимая температуру образования берилла $\sim 500^\circ\text{C}$ (рис. 4), можно рассчитать парциальное давление, необходимое для захвата имеющихся содержаний аргона. Для обр. №№ 7010 и 7011 величина P_{Ar} должна быть > 10 атм. При определении P_{Ar} в обр. № 7011 изучались размеры и количество газово-жидких включений, степень заполнения их жидкостью. Среднекубический размер включений составил 4,7 мкм, пористость 0,2 об.%, наполнение жидкостью - 84%. Доля извлеченного газа (Д), определенная в соответствии с размерами включений и степенью измельчения образца ($R_{0.05} = 61\%$), составила 33%, истинное содержание Ar⁴⁰ рад во включениях - $0,042 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, или $0,11 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^3$ образца. Расчет ($P_{Ar} = V_{Ar}/V_{пор} \cdot T/273$) показал, что если в момент образования минерала ($\sim 500^\circ\text{C}$) содержимое включений находилось в парообразном состоянии, то $P_{Ar} \leq 0,16$ атм. Если же при кристаллизации захватывался раствор⁸ газа, то $P_{Ar} \leq 5$ атм. Как видим, эти величины ниже необходимых. Как было показано ранее, в пегматитах Волыни $P_{Ar} \sim 6 \cdot 10^{-4}$ атм. Такой величины P_{Ar} недостаточно для объяснения наблюдаемых содержаний Ar⁴⁰ рад ($43 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) в волыньском берилле (обр. 7017).

Таким образом, измеренные значения P_{Ar} ниже необходимых, что снижает вероятность гипотезы о захвате бериллами радиогенных газов из минералообразующей среды. Кроме того, в газах из включений были зафиксированы отношения изотопов, отличные от наблюдаемых в кристаллической решетке. Так, в Ar из включений во всех образцах обнаружены заметные количества изотопа Ar³⁶. В берилле Волыни (обр. № 7017) во включениях отмечается гелий с отношением He³/He⁴ = $0,31 \times 10^{-6}$, характерным вообще для большинства образцов из пегматитов Волыни. При этом в кристаллической решетке He³/He⁴ $\approx 10^{-6}$. Отношения He⁴/Ar⁴⁰ рад во включениях и в решетке также различаются.

Для выяснения этих различий был выполнен ступенчатый изотермический отжиг образцов до $t = 1200^\circ\text{C}$ (рис. 4). При этом выделялся весь He, содержащийся в образце, и часть

8

Существование раствора при 500°C маловероятно.

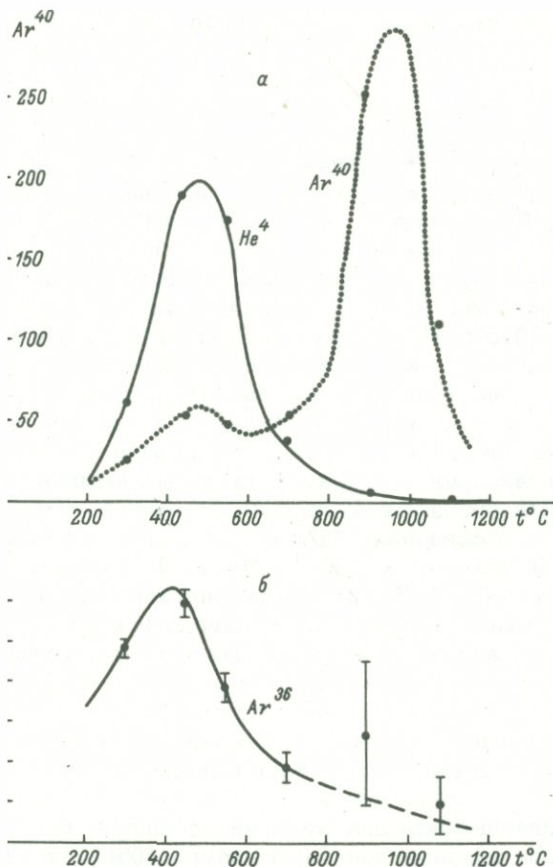


Рис. 4. Кинетика выделения He^4 , Ar^{40}
 Ar^{36} (б) при ступенчатом отжиге бе-
до 1200°C (обр. 7010).

Большая часть Ar в бериллах обычно выделяется (Морозова, Ашкинадзе, 1971). Исследования по Ar^{36} находится только во включениях и выделяется до 700°C (рис. 4, табл. 6). В решетке Ar^{36} отсутствует; между тем если бы газ был захваченной решеткой (и каналами) при образовании он имел бы тот же самый изотопный состав. значений He^3/He^4 во включениях и в решетке (обр. 7017), казалось бы, также не свидетельст-

вует о генетическом единстве газа из включений и из решетки. Однако можно предполагать образование He^3 в решетке и после кристаллизации минерала. Но в этом случае можно утверждать, что He практически не диффундировал из кристаллической решетки во включения и, следовательно, высокое значение $\text{He}^4/\text{Ar}^{40}$ рад, во включениях в обр. 7017М (~ 600) было присуще минералообразующей среде и не связано с диффузией He из решетки. Более низкое отношение (~ 40) этих изотопов отмечено в кристаллической решетке, и на нем, возможно, сильно не сказались диффузионные потери. В то же время небольшая разница в значении He^3/He^4 (в решетке и во включениях) в обр. №№ 7010 и 7011 может свидетельствовать о том, что в этих образцах с весьма высоким содержанием гелия диффузия из решетки во включения могла иметь место.

Таким образом, доля Ar рад, находящегося во включениях, в бериллах невелика (до 3%); парциальное давление Ar рад мало для внедрения его в достаточных количествах в бериллы из минералообразующей среды; изотопные отношения $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}$, в некоторых образцах He^3/He^4 , в газах из включений различаются от таковых в кристаллической решетке; отмечающийся во включениях Ar^{36} в решетке практически отсутствует. Все это указывает на меньшую вероятность гипотезы о захвате бериллами радиогенных газов из минералообразующей среды.

Минералы, искусственно насыщенные аргоном

Исследовались два образца пироксена,⁹ насыщавшиеся воздушным аргоном при температуре 1050°C и давлении 200 и 400 атм. Результаты исследований оказались весьма неожиданными: большая часть искусственно внедренного Ar выделилась при дроблении (табл. 7). Это указывает на необходимость привлечения иных механизмов (помимо растворения), объясняющих внедрение аргона в минералы. Возможно, внедрившийся аргон проникает в макронарушения на поверхности зерен минералов, возникшие под воздействием высоких давлений и залечиваемые после снятия давления.

⁹ Образцы предоставлены Ю.Д.Пушкаревым (Кольский ФАН СССР).

Т а б л и ц а 7

Ar из включений в пироксене, искусственно насыщенном воздушным аргоном

№ образца	P_{Ar} , атм.	Ar $\times 10^{-2}$, см ³ /г		Ar _{вкл} /Ar _{общ} %	Ar ⁴⁰ /Ar ³⁶	Ar ³⁶ /Ar ³⁸
		общий	во включениях			
7308	400	3.4	1.95	56	296	5.35
7309	200	1.4	1.03	74	296	-

Заключение

Исследования показали, что минералами при их образовании захватывается в газовой-жидкие включения вместе с другими газами и радиогенный аргон. В большинстве случаев количество захваченного аргона сравнительно невелико — до $3 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Оно может сильно исказить истинный возраст молодых пород или минералов с низким содержанием калия. По-видимому, при K-Ar датировании необходимо тем или иным способом учитывать Ar_{рад} из включений. Возможно, что обнаруженный в некоторых минералах (кварц, плагиоклаз и др.) избыточный Ar_{рад} (в сравнительно небольших количествах) захвачен из минералообразующей среды и находится во включениях.

К искажению значения возраста может приводить и фракционирование изотопов воздушного аргона, захватываемого лавами при застывании на поверхности. Зафиксированные искажения отношения Ar⁴⁰/Ar³⁶ (до 11%) будут приводить к заметным кажущимся потерям (или увеличению) Ar_{рад}. По-видимому, при K-Ar датировании вулканических пород, особенно молодых, необходимо измерять отношение не только Ar⁴⁰/Ar³⁶, но и Ar³⁶/Ar³⁸.

В ультраосновных породах Кольского полуострова с непомерно большим радиологическим возрастом большая часть Ar_{рад} находится во включениях. Этот факт, примечательный уже сам по себе, не позволяет, однако, однозначно определить, импрегнационная или нет природа „избыточного“ аргона в этих породах; некоторые данные (отсутствие во включениях CO₂ и H₂O, неравномерность распределения He и Ar и др.) противоречат импрегнации.

Исследование включений позволяет оценивать парциальное давление аргона в минералообразующей среде. Полученных нами величин ($\sim 6 \cdot 10^{-4}$ атм. для пегматитов Воьлини и 0.1 атм.<

$< P_{\text{Ar рад}} \approx 5$ атм. для сибирского берилла), конечно, недостаточно для суждения о возможных величинах $P_{\text{Ar рад}}$. Изучение включений в этом направлении весьма перспективно. Косвенным подтверждением предположения Дамона и Калпа об изменении $P_{\text{Ar рад}}$ в геологическом времени служит характер распределения Ar рад в разновозрастных бескальцевых минералах. Во включениях из докембрийских образцов его содержание в десятки раз выше, чем в фанерозойских.

Содержание Ar рад в газовой-жидких включениях в бериллах весьма мало по сравнению с общим содержанием. Изотопный состав Ar , иногда и Ne , во включениях и кристаллической решетке различен. Во включениях в бериллах (как и во всех других минералах) содержится воздушный аргон в измеримых количествах; в кристаллической решетке он отсутствует. Эти данные снижают вероятность импрегнационной природы Ar рад в бериллах. Механизм импрегнации, по-видимому, требует уточнения, так как большая часть искусственно „импрегнированного“ аргона в образцах выделяется при дроблении, т.е. находится во включениях-пустотах.

Как видим, изучение включений в минералах позволило получить новые данные для решения проблемы избыточного аргона. Однако многие вопросы оказались нерешенными; можно надеяться, что дальнейшие исследования в какой-то степени их разрешат.

Я благодарен Э.К.Герлингу, И.Н.Толстихину и И.М.Морозовой за ценные советы, живой интерес и непосредственное участие в работе. Глубокую благодарность я выражаю также А.И.Захарченко, И.Н.Седовой, А.Н.Комарову и другим геологам, любезно предоставившим образцы и необходимую геологическую информацию.

Л и т е р а т у р а

- Боголепов В.Г., Найденов Б.М., Полывянный Э.Я. Изотопный состав Ar газовой-жидких включений в кварце месторождения Акчатау. - Вестн. АН Каз.ССР, 1970, № 12, с. 58-60.
- Вороновский С.Н. К вопросу о природе аргона и гелия в бериллах. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1965, № 1, с. 37.
- Герлинг Э.К. Современное состояние аргонного метода определения возраста и его применение в геологии. М.-Л., 1961, 132 с.
- Герлинг Э.К., Маслеников В.А., Морозова И.М., Матвеева И.И., Васильева С.Н. Древнейшие ультраосновные и основные породы Мончегундры (Кольский полуостров) и новые данные об абсолютном возрасте подкорового вещества

- Земли. - В кн.: Абсолютный возраст докембрийских пород СССР. М.-Л., 1965, с. 11-34.
- Герлинг Э.К., Морозова И.М., Спрингсон В.Д. О природе избыточного аргона в некоторых минералах. - В кн.: Проблемы геохимии и космологии. М., 1968, с. 76-81. (МКГ, XIII сессия, докл. сов. геол., пробл. 6 и 13а).
- Герлинг Э.К., Овчинникова Г.В. К вопросу о постоянстве скорости радиоактивного распада. - Геохимия, 1970, № 8, с. 891.
- Герлинг Э.К., Пушкарев Ю.Д., Котов Н.В. Поведение некоторых минералов при нагревании в условиях повышенного давления аргона. - Изв. АН СССР, 1965, сер. геол., № 11, с. 3.
- Горохов И.М. Определение возраста коростеньских гранитов и днепровских мигматитов и метабазитов Украины Rb-Sr методом на породах в целом. - Геохимия, 1964, № 8.
- Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков, 1950, 460 с.
- Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., 1971, 120 с.
- Морозова И.М., Герлинг Э.К., Спрингсон В.Д. Диффузия инертных газов из бериллов и кордиеритов в связи с проблемой избыточного Ar. - Геохимия, 1969, № 10, с. 1195.
- Найденов Б.М., Боголепов В.Г., Польшванний Э.Я. Поведение изотопов аргона в минералообразующих растворах пегматитов. - Тез. докл. III Всесоюз. симп. по применению стабильных изотопов в геохимии, М., 1970, с. 36-37.
- Найденов Б.М., Боголепов В.Г., Польшванний Э.Я., Захарченко А.И. Поведение изотопов аргона в минералообразующих растворах пегматитов. - Геохимия, 1972, № 6, с. 734-737.
- Прасолов Э.М. О природе минералообразующих флюидов по данным изучения изотопов гелия и аргона в газовой-жидких включениях в минералах. - Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по геохим. стабилизации изотопов. М., 1972, с. 41-42.
- Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. Изотопный состав гелия и аргона из микровключений в рихсдорите. - Геохимия, 1969, № 2, с. 231-234.
- Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. Изотопный состав гелия и аргона из микровключений в кварце. - ДАН СССР, 1970а, т. 191, № 3, с. 653-655.
- Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. Изотопы гелия и аргона в древнейших газах Земли. - Тез. докл. III Всесоюз. симп. по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970б, с. 23-24.
- Толстихин И.Н., Прасолов Э.М. Методика изучения изотопов благородных газов из микровключений в горных породах и минералах. - Тр. ВНИИСИМС, 1971, т. XIV, с. 86-98.
- Толстихин И.Н., Прасолов Э.М., Яковлева С.З. Происхождение изотопов гелия и аргона в минералах камерных пегматитов Волыни. Зап. ВМО, 1974, вып. 1, с. 3-14.
- Труды четвертой и пятой сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, М., 1957, 1958, с. 368.
- Хитаров Д.Н. Изучение состава и других особенностей газовой-жидких включений в минералах на современном этапе. - В кн.: Минеральные микровключения. М., 1965, с. 74-261.

- Aldrich L.T., Nier A.O. The occurrence of He³ in natural sources of helium. - *Phys. Rev.*, 1948, v. 74, N 11, p. 1590-1597.
- Dalrymple G.B. Ar⁴⁰/Ar³⁶ analyses of historic lava flows. - *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 1969, v. 6, N 1, p.47-54.
- Damon P.E., Kulp J.L. Excess helium and argon in beryl and other minerals. - *Amer. mineralogist*, 1958, v.43, N 5/6, p. 433-450.
- Damon P.E., Laughlin A.W., Percious J.K. Problem of excess argon-40 in volcanic rocks. - In: *Radioactive dating and methods of low-level counting*, Vienna, 1967, p. 463-469.
- Fisher D.E. Heavy rare gases in a Pacific seamount. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1970, v. 9, N 4, p. 331-337.
- Funkhouser J.G., Jessberger E., Müller O., Zähringer J. Gasgehalte in Blasen und Hohlräumen von Apollo-12 und 11 Mongestein, von Meteoriten und einem irdischen Basalt. - *Jahresbericht*, 1970, Max-Planck-institut für Kernphysik, Heidelberg, 1971.
- Funkhouser J.G., Naughton J.J. Radiogenic helium and argon in ultramafic inclusions from Hawaii. - *J. Geophys. Res.*, 1968, v. 73, N 14, p. 4601-4605.
- Harper C.T., Schamel S.S. Note of the isotopic composition of argon in quartz veins. - *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 1971, v. 12, N 1, p. 129-133.
- Hayatsu A., Carmichael C.M. K-Ar isochron method and initial argon ratios. - *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 1970, v. 8, N 1, p. 71.
- Krummenacher D. Isotopic composition of argon in modern surface volcanic rocks. - *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 1970, v. 8, N 2, p. 109-114.
- Leutwein F., Kaplan G. Quelques recherches sur l'aptitude de certains cristaux de néoformation a capturer argon radiogenic. - *Comp. rend. Acad. Sci. Paris.*, 1963, v. 257, N 6, p.1315-1317.
- Lippolt H.J. Die Zusammensetzung des überschuß-argon in schwarzwälder Flußspäten. - *Z. Naturfors.*, 1965, v. 21a, N 7, p. 1162-1167.
- Lippolt H.J., Gentner W. K-Ar dating of some limestones and fluorites. - In: *Radioactive dating*, Vienna, 1963, p. 239-242.
- Naughton J.J., Funkhouser J.G., Barnes I.L. Fluid inclusions in potassium-argon age anomalies and related inert gas studies. - *Trans. Americ. Geophys. Union*, 1966, v. 47, N 1, p. 196.
- Rama S.N.J., Hart S.R., Roedder E. Excess radiogenic argon in fluid inclusions. - *J. Geophys. Res.*, 1965, v. 70, N 2, p. 509-511.
- Schaeffer O.A., Funkhouser J.G., Bogard D.D., Zähringer J. Potassium-argon ages of Lunar rocks Mare Tranquillitatus and Oceanus Procellarum. - *Science.*, 1970, v. 170, N 3954, p. 161-162.

И.М.Горохов, И.Н.Крылов,
В.С.Байкова, С.Б.Лобач-Жученко,
Т.В.Кольцова, Э.П.Кутявин,
Э.С.Варшавская

ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПОРОД КОЛЬСКОЙ СЕРИИ

Введение

Расположенные на Кольском полуострове высокометаморфизованные породы кольской серии представлены в основном гранат-биотитовыми и слюдяными гнейсами, кристаллическими сланцами и амфиболитами. Изучение пород кольской серии, проводившееся в последние годы рядом авторов (Бондаренко, Дагелайский, 1968; Другова, Талдыкина, 1970; Глебовицкий и др., 1971; Другова и Глебовицкий, 1972), позволило установить в районе распространений этих пород несколько этапов деформаций, метаморфизма и ультраметаморфизма.

Сложное геологическое строение района, несмотря на весьма интенсивную работу по определению возраста с применением U-Th-Rb, Rb-Sr и K-Ar методов, до сих пор не позволило получить сколько-нибудь определенную геохронологическую картину. Э.В.Соботович и др. (1963) проанализировали образцы амфибол-биотитовых и диоритовых гнейсов, а также ксенолит кварц-полевошпатовой породы в габбро-норите и путем построения изохроны в координатах $Rb^{206}/Rb^{204} - Rb^{207}/Rb^{204}$ установили возраст 3150 млн лет. А.И.Тугаринов и Е.В.Бибикова с сотрудниками (Тугаринов и др., 1968; Бибикова и др., 1973), исследовавшие две серии цирконов, выделенных из гнейсов гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма, получили по отношению Rb^{207}/Rb^{206} возраст 2700 млн лет, который они приписали единому процессу регионального метаморфизма в породах кольской серии. Такое же значение возраста было опубликовано Э.К.Герлингом и др. (1964) по результатам Rb-Sr анализа валовых проб гнейсов.

С помощью K-Ar метода были получены возрастные значения для 120 минералов, выделенных из различных пород кольской серии (Герлинг и др., 1972; Кольцова, 1972). Все возраста показывают значительный разброс (в млн лет): биотиты - 1600-3250, амфиболы - 880-3000, пироксены - 2180-4350.

К сожалению, в значительной части упомянутых геохронологических исследований недостаточное внимание уделено корреляции возрастных значений и соответствующих геологических событий, следствием чего является неопределенность в интер-

претации полученных возрастов. Естественно, что уверенная интерпретация возраста может быть проведена только на основании детального геологического и петрологического изучения датированных пород. Предлагаемая работа, проведенная с использованием $Rb-Sr$ и $K-Ar$ методов определения возраста для двух регионов распространения пород кольской серии, является попыткой применения такого подхода, хотя и в ограниченном масштабе.

Методика определения содержаний Rb и Sr и изотопного состава Sr была опубликована ранее (Варшавская и др., 1972). Измеренные изотопные отношения Sr приводились к значению $Sr^{86}/Sr^{88} = 0.1194$, и затем полученная величина отношения Sr^{87}/Sr^{86} корректировалась относительно значения Sr^{87}/Sr^{86} в межлабораторном стандартном карбонате Sr (Eimer and Amend, партия № 492327), равного 0.7080. Среднее значение нормализованного отношения Sr^{87}/Sr^{86} в этом стандарте, основанное на 22 анализах, выполненных в течение двух лет, составляло 0.7082 ± 0.0005 (1 σ).

Содержание K определялось методом пламенной фотометрии, содержание Ar — объемным методом.

Использовались значения констант распада: $Rb^{87} - \lambda = 1.39 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$; $K^{40} - \lambda_e = 5.57 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$, $\lambda_\beta = 4.72 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$.

Геологический очерк

Геологические и геохронологические исследования проводились в двух регионах — вблизи ст. Кица и в нижнем течении р. Печенга.

В районе ст. Кица (рис. 1) распространены метаморфические породы кольской серии и чарнокиты. Среди метаморфических пород преобладают силлиманит-гранат-кордиерит-биотитовые гнейсы с маломощными прослоями богатых кальцием пород. Чарнокиты, образующие крупный массив, относятся, согласно работе Л.П.Бондаренко и В.Б.Дагелайского (1968), к комплексу фундамента кольской серии. Структурными исследованиями, проведенными в этом районе Л.Ф.Добрженецкой, установлен главный этап формирования региональной сланцеватости северо-западного простирания. Это направление является основным картируемым структурным направлением, синхронным преобразованию пород в условиях гранулитовой фации. Благодаря интенсивному проявлению главного этапа формирования сланцеватости наиболее ранние структуры в гнейсах кольской серии не обнаружены. Более поздние структурные преобразования пород выражены слабо и не изменили направления главной структуры.

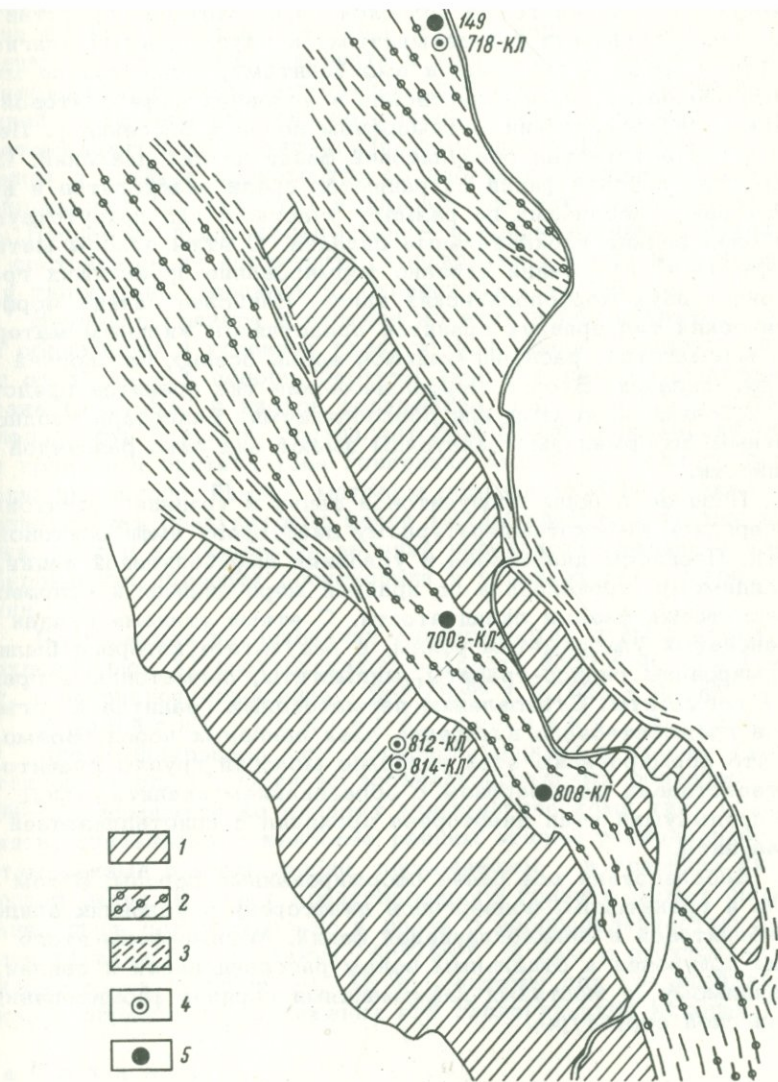


Рис. 1. Схема геологического строения района ст. Киши.

1 - гиперстеновые, амфиболовые диориты, гнейсо-диориты, гнейсо-гранодиориты, чарнокиты; 2 - гранат-биотитовые гнейсы с подчиненными им биотитовыми, силлиманит-кордиерит-гранат-биотитовыми и пироксен-амфиболсодержащими гнейсами; 3 - биотитовые гнейсы с подчиненными им амфиболовыми гранат-биотитовыми гнейсами; места взятия проб для определения возраста: 4 - K-Ar методом, 5 - Rb-Sr методом.

В нижнем течении р. Печенги (рис.2, см. вкладку) обнаружена средняя толща кольской серии, которая представлена мигматизированными глиноземистыми и двуслюдяными плагиогнейсами, реже - гнейсами и амфиболитами, неоднократно метаморфизованными, преимущественно в условиях амфиболитовой фации. Наиболее ранний метаморфизм пород в бассейне р. Печенга соответствовал гранулитовой фации низких давлений. Породы гранулитовой фации сохраняются среди диафторитов в виде реликтовых, небольших по размеру участков, где присутствуют наиболее ранние изоклинальные складки. С этим этапом метаморфизма и деформаций связано формирование древнейших гранитоидов двух морфологических типов. Наиболее ранний морфологический тип древних гранитов представлен жильным материалом мигматитов, располагающимся вдоль осевых плоскостей первых складок. Второй морфологический тип гранитов представлен небольшими телами или обособлениями. Благодаря неоднократным деформациям гранитоиды имеют вид линз различной мощности.

Позднее породы гранулитовой фации и древние гранитоиды подверглись высокотемпературному диафторезу амфиболитовой фации. Процессы диафтореза в условиях амфиболитовой фации, по-видимому, происходили по крайней мере дважды и сопровождались тремя фазами складчатости. С этими этапами связан интенсивный ультраметаморфизм, в результате которого были сформированы гнейсо-граниты, мигматиты, пегматоидные граниты и пегматиты. Становлению пегматоидных гранитов и пегматитов предшествовало внедрение даек основных пород. Возможно, что формированию этой наиболее молодой группы гранитов соответствовал метаморфизм с образованием кианита, тогда как предыдущий этап диафтореза проходил с кристаллизацией андалузита.

Впоследствии все ранее сформированные породы, в том числе и гранитоиды, подверглись диафторезу в условиях эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций. Метаморфизм этого этапа приурочен к отдельным зонам рассланцевания и связан, по-видимому, с жесткими деформациями периода формирования печенгской структуры.

Rb-Sr метод

В районе станции Кицы проанализированы три образца (породы в целом) высокоглиноземистых гнейсов (табл. 1). Породы, из которых взяты образцы, после своего образования испытали в той или иной мере влияние более поздних метаморфических процессов (или процесса). Изменения вы-

ражены в развитии гломеробластовых структур, перекристаллизации биотита с возникновением двух, а иногда и трех его генераций, кристаллизации кианита и калиевого полевого шпата. Формирование главной регионально проявленной и хорошо выраженной сланцеватости сопровождалось в породах образованием бластомилонитовых структур. Одновременно в глиноземистых сланцах и гнейсах происходило образование ассоциации биотит + силлиманит (по гранату) и широкое развитие венцовых структур. Последние представлены моно- и полиминеральными каймами, состоящими из кордиерита, кордиерита и шпинели, кордиерита и гиперстена, кордиерита, гиперстена и магнетита.

Изучение граната и биотита из этих пород показало, что они образованы в условиях гранулитовой фации. Гранаты содержат от 31 до 41% пирропа, биотиты имеют высокое содержание титана (4,5–5,5%) и низкое содержание воды (2,5–2,6%). Общая железистость биотитов составляет 33,3–37,8%. Химический состав граната и биотита (две генерации вместе) из одного проанализированного Rb-Sr методом образца (808-Кл) также соответствует гранулитовой фации метаморфизма. Поэтому возможно, что и наблюдаемые явления перекристаллизации в проанализированных образцах происходили в условиях гранулитовой фации.

Построенная на основании аналитических данных (табл. 1) изохрона (рис. 3) соответствует возрасту 2660 ± 40 (1 σ) млн лет, а первичное отношение $Sr^{87}/Sr^{86} = 0,7025 \pm 0,0006$ (1 σ).

В районе нижнего течения р. Печенг и проанализировано пять образцов (породы в целом) гранитоидов (табл. 1). Один из проанализированных образцов (789-Кл) относится ко второму морфологическому типу гранитоидов, связанному с наиболее ранним этапом регионального метаморфизма в этом районе, проходившем в условиях гранулитовой фации. Возраст представленного гранита может быть оценен лишь приблизительно в связи с неопределенностью значения первичного отношения Sr^{87}/Sr^{86} в нем и отсутствия доказательств замкнутости Rb-Sr системы для проанализированного образца на протяжении его геологической истории. Мно-

Т а б л и ц а 1

Аналитические данные, использованные для вычисления Rb-Sr возраста пород

№ образца	Rb ⁸⁷ , мкг/г	Sr ⁸⁶ , мкг/г	Rb ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶
Район ст. Кицы				
149-Кл	30.79	17.31	1.7582	0.7687
700-Кл	4.05	11.44	0.3495	0.7161
808-Кл	13.28	26.92	0.4874	0.7204

Таблица 1 (продолжение)

№ образца	Rb ⁸⁷ , мкг/г	Sr ⁸⁶ , мкг/г	Rb ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶
Район нижнего течения р. Печенги				
789-Кл	43.20	21.63	1.9746	0.7824
762-Кл	17.84	21.57	0.8172	0.7281
765-Кл	29.47	49.87	0.5842	0.7221
766-Кл	15.70	57.10	0.2717	0.7116
793в-Кл	29.80	54.40	0.5415	0.7207

Примечание. Обр. 149-Кл, колл. Г.М.Друговой. Перекристаллизованный кордиерит-гранат-биотит-плагиоклазовый гнейс. Структура гранобластовая, лепидогранобластовая. В шлифе наблюдается биотит трех генераций: красновато-коричневый (преобладающий), коричневый, замещающий кордиерит и образующий симплектиты, и мелкочешуйчатый, коричнево-зеленый, присутствуют мелкие зерна кванцита. Обр. 700г-Кл, колл. С.Б.Лобач-Жученко. Перекристаллизованный гранат-биотит-плагиоклазовый гнейс. Структура гранулитовая, местами гломеробластовая, по отдельным зонам - бластомилонитовая. Биотит темно-коричневый, образует гломеробластовые скопления; гранат частично замещен биотитом. Обр. 808-Кл, колл. И.Н.Крылова. Измененный силлиманит-гранат-биотит-плагиоклазовый гнейс. Структура гранобластовая. Присутствуют две генерации биотита. К зонам развития второй из них приурочены мелкие зерна кванцита и калиевого полевого шпата. Обр. 789-Кл, колл. И.Н.Крылова. Белый среднезернистый мусковит-биотитовый гранит или гнейсо-гранит со следами дробления и перекристаллизации. Структура гетеробластовая, бластомилонитовая. Обр. 762-Кл, колл. С.Б.Лобач-Жученко. Розовый крупнозернистый гранит с мусковитом. Структура гетеробластовая, бластомилонитовая. Мусковит приурочен к зонам дробления и перекристаллизации. Обр. 765-Кл, колл. С.Б.Лобач-Жученко. Розовый пегматоидный гранит. Структура бластомилонитовая, гетеробластовая. Биотит почти полностью хлоритизирован. Наблюдаются единичные чешуйки мусковита и выделения карбоната. Обр. 766-Кл, колл. С.Б.Лобач-Жученко. Розовый крупнозернистый гранит со скоплениями агрегатов биотита. Структура гетеробластовая, биотит наполовину хлоритизирован, наблюдаются мусковит и карбонат. Обр. 793в-Кл, колл. С.Б.Лобач-Жученко. Розовый крупнозернистый биотитовый гранит. Структура гетеробластовая. Биотит образует гломеробластовые скопления.

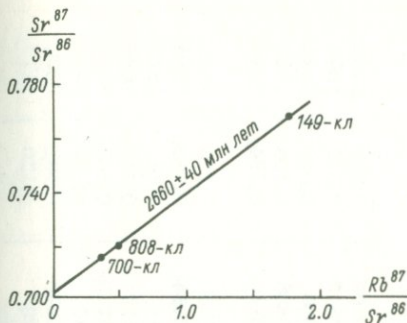


Рис. 3. Эволюционная диаграмма для пород района ст. Кичы.

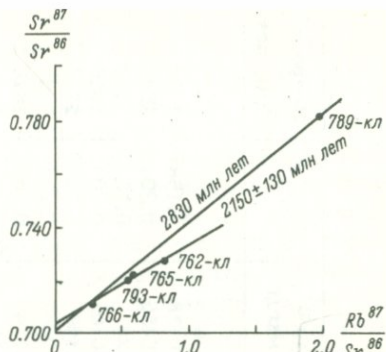


Рис. 4. Эволюционная диаграмма для пород района нижнего течения р. Печенги.

Гочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что первичные отношения Sr^{87}/Sr^{86} в древних гранитоидах колеблются в довольно узком интервале 0.700–0.706. Вычисление модельного возраста обр. 789-Кл при предполагаемом первичном отношении $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.703$ приводит к значению возраста 2830 млн лет (рис. 4). Благодаря сравнительно высокому значению Sr^{87}/Sr^{86} в обр. 789-Кл (0.7824) вычисленный возраст не слишком зависит от принятого значения первичного отношения Sr^{87}/Sr^{86} , и вариации последнего в интервале 0.700–0.706 вызывают изменение возраста образца на величину не более чем ± 100 млн лет.

Остальные четыре образца представляют наиболее молодые пегматоидные граниты, связанные, по-видимому, с этапом метаморфизма амфиболитовой фации, проходившим с образованием кианита. На графике (рис. 4) точки, соответствующие этим образцам, лежат на прямой линии, определяющей возраст $2150 \pm \pm 130$ (1 σ) млн лет и первичное отношение $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.7038 \pm 0.0014$ (1 σ).

К-Аг метод

В районе ст. Кича возраст определен для минералов, выделенных из трех образцов гнейсов и чарнокитов, минеральные ассоциации в которых соответствуют гранулитовой фации метаморфизма (табл. 2–4). Возрастные значения, полученные для гиперстенов, варьируют от 1730 до 2430 млн лет,

Т а б л и ц а 2

Аналитические данные и K-Ar возраст минералов из пород кольской серии

№ образца	Порода	Минерал	№ анализа	K, %	Ar ⁴⁰ , мкг/г	Ar ⁴⁰ /K ⁴⁰	Возраст, x 10 ⁶ лет
Район ст. Кица							
718-Кл	Гранат-гиперстен-биотитовый плаггиогнейс	Гиперстен	4900	0,093	0,0178	0,158	1730
		Плаггиоклаз	4902	0,184	0,0455	0,204	2040
		Биотит	4899	7,83	2,28	0,238	2240
812-Кл	Гиперстеновый плаггиогнейс (чарнокит)	Гиперстен	4895	0,041	0,0103	0,206	2050
		Плаггиоклаз	4896	0,642	0,186	0,238	2240
814-Кл	Биотит-гиперстеновый пла- гиогнейс (чарнокит)	Гиперстен	4897	0,028	0,0092	0,274	2430
		Плаггиоклаз	4898	0,505	0,114	0,184	1910
Район нижнего течения р. Печенги							
921	Меланократовый амфиболо- вый кристаллический сланец	Амфибол	5101	0,146	0,0504	0,283	2460
		Плаггиоклаз	5102	0,320	0,0310	0,079	1060
1181	То же	Амфибол	4914	0,303	0,200	0,540	3430
		Плаггиоклаз	4915	0,694	0,0886	0,105	1300
1194-5а	Гранат-биотитовый плаггио- гнейс	Плаггиоклаз	5103	0,205	0,0710	0,284	2470
768	Амфиболит	Амфибол	4437	0,420	0,159	0,310	2620
1193-5	Биотитовый плаггиогнейс	Плаггиоклаз	5108	0,295	0,0484	0,133	1550
		Биотит	5107	8,00	1,48	0,150	1670
1194-7	Гранат-биотитовый гнейс	Плаггиоклаз	5105	0,730	0,112	0,128	1490
		Микроклин	5106	10,85	1,57	0,109	1350
		Биотит	5104	8,00	1,40	0,144	1630
1212-1	Гранат-биотитовый плаггио- гнейс с андалузитом	Плаггиоклаз	5112	0,241	0,0578	0,197	2000
		Биотит	5111	6,65	1,22	0,150	1670

756	Турмалин-мусковитовый гронит	Микролин Мусковит	5117 5116	11,37 8,90	1,60 1,60	0,115 0,148	1890 1660
793-г	Турмалиновый перматонид- ный гронит	Биотит	5118	7,78	1,47	0,155	1710
1013-1	Гранат-биотитовый плагио- гнейс с андалузитом, киани- том и фибролитом	Плагиоклаз Биотит	5110 5109	0,455 6,20	0,0730 1,30	0,132 0,172	1530 1830
1269-1	Гранат-биотитовый плагио- гнейс с андалузитом, киани- том и стевролитом	Биотит	5113	7,20	1,22	0,139	1590
1008	Гранат-биотитовый плагио- гнейс	Биотит	5115	7,78	1,23	0,129	1510
1014	Мусковит-биотитовый плагиогнейс	Биотит	5114	7,80	1,50	0,158	1730

для плагиоклазов - 1910-2240 млн лет. Возраст биотита из гранат-гиперстен-биотитового плагиогнейса равен 2240 млн лет.

Данные табл. 2 показывают, что какой-либо закономерности в распределении возрастных значений, полученных для различных минералов одного и того же образца не наблюдается. Однако заслуживает внимания то обстоятельство, что пять из семи K-Ar возрастов минералов превышают 2 млрд лет.

В районе нижнего течения р. Печенги определен возраст минералов, выделенных из тринадцати образцов метаморфических и плутонических пород (табл. 2-4). Наиболее высокие возрастные значения (2460-3430 млн лет) получены для амфиболов из кристаллических сланцев. По результатам химических анализов двух амфиболов рассчитаны их кристаллохимические формулы.

На диаграммах определения фациальной принадлежности (Закруткин, 1968; Никитина и др., 1972) эти минералы из-за низкого содержания Ti и Na+K и высокого содержания H₂O попадают в поле амфиболитовой фации метаморфизма.

Возраст для семи плагиоклазов из метаморфических пород варьирует в широких пределах - от 1060 млн лет до 2470 млн лет (табл. 2 и 3). Согласно данным, полученным И.М. Морозовой и др. (1972) методом динамического отжига, до 70-80% радиогенного Ar в плагиоклазах может находиться в состоянии, характеризующемся весьма высокой энергией

Т а б л и ц а 3

K-Ar возраст, состав и характер изменения плагиоклазов из пород кольской серии

№ образца	K-Ar возраст, $n \times 10^6$ лет	Состав	Степень изменения в шлифе
Район ст. Кицы			
718-Кл	2040	$An_{26} Ab_{72} Or_2$	Не изменен
812-Кл	2240	$An_{18} Ab_{76} Or_6$	Слабо серицитизирован, содержит вросстки калиевого полевого шпата
814-Кл	1910	$An_{14} Ab_{81} Or_5$	То же
Район нижнего течения р. Печенги			
1181	1300	$An_{20} Ab_{74} Or_6$	Частично серицитизирован
921	1060	$An_{58} Ab_{40} Or_2$	Отдельные редкие зерна серицитизированы
1194-5а	2470	$An_{30} Ab_{70}$	Частично серицитизирован
1194-7	1490	$An_{12} Ab_{82} Or_6$	Серицитизирован, отдельные зерна содержат вросстки калиевого полевого шпата
1193-5	1550	$An_{26} Ab_{72} Or_2$	Редкие зерна серицитизированы и карбонизированы
1212-1	2000	$An_{13} Ab_{85} Or_2$	Очень слабо серицитизирован
1013-1	1530	$An_{15} Ab_{82} Or_3$	Отдельные зерна серицитизированы и содержат иглы фибролита

Т а б л и ц а 4

K-Ar возраст и характеристика биотитов, амфиболов и гиперстенов из пород кольской серии

№ образца	K-Ar возраст n·10 ⁻⁶ лет, мг	Минерал	Общая железис- тость	Фация
Район ст. Кицы				
718-Кл	2240	Биотит	38.3	Гранулитовая
718-Кл	1730	Гиперстен	40.7	То же
812-Кл	2050	То же	55.2	" "
814-Кл	2430	" "	55.1	" "
Район нижнего течения р. Печенги				
1194-7	1630	Биотит	42.1	Гранулитовая
1193-5	1670	То же	41.7	Амфиболитовая
1212-1	1670	" "	46.1	Граница гранулитовой и амфиболитовой
1013-1	1830	" "	44.4	Амфиболитовая
1269-1	1590	" "	45.1	Граница амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой
793-Г	1710	" "	52.3	Амфиболитовая
1008	1510	" "	64.9	Эпидот-амфиболитовая
1014	1730	" "	49.6	Амфиболитовая
921	2460	Амфибол	39.6	То же
1181	3430	То же	34.8	" "
768	2620	" "	-	" "

Примечания. 1. Кристаллохимические формулы амфиболов:
 обр. 921 - $(Ca_{1.62} Na_{0.10} K_{0.02})_{1.74} (Fe^{2+}_{1.63} Mg_{2.76} Mn_{0.02} Fe^{3+}_{0.18})_x$
 $xAl_{0.25} Ti_{0.16} Si_{5.00} (Al_{6.67} Al_{1.33})_{8.00} [O_{20.78} (OH)_{1.22}]_{22} (OH)_{2.00}$,
 недостаток H_2O - 1.02 (вес.%); обр. 1181 -
 $(Ca_{1.74} Na_{0.33} K_{0.06})_{2.13} (Fe^{2+}_{1.18} Mg_{2.94} Mn_{0.02} Fe^{3+}_{0.10} Al_{0.36} Ti_{0.40})_{5.00} x$
 $x(Si_{6.67} Al_{1.33})_{8.00} [O_{21.50} (OH)_{0.50}]_{22} (OH)_{2.00}$, недостаток H_2O -
 0.62 (вес.%).

(Продолжение примечания)

2. Фациальная принадлежность биотитов определена по диаграмме Г.М.Друговой, В.А.Глебовицкого (1965), амфиболов – по диаграммам В.В.Закруткина (1968) и Л.П.Никитиной (Никитина и др., 1972).

активации (до 200 ккал./моль). Поэтому потенциально плагиоклаз представляет собой минерал, могущий давать информацию о геологической истории образца, предшествующей времени последнего метаморфизма. Однако значительная доля легко выделимого радиогенного аргона, имеющаяся в плагиоклазах, как правило, затрудняет интерпретацию полученных данных. Кроме того, вхождение калия в кристаллическую решетку плагиоклазов может привести к заметному искажению $K-Ar$ возрастных значений. Повышенные содержания калия в плагиоклазах, показывающих низкие значения $K-Ar$

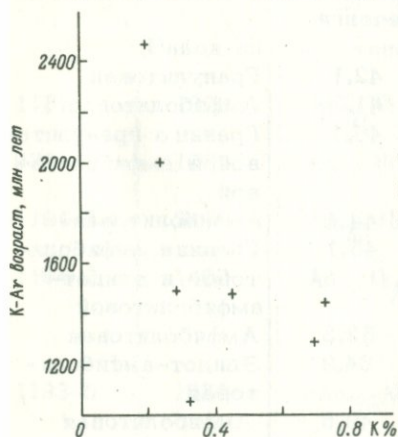


Рис. 5. Зависимость $K-Ar$ возраста плагиоклазов от содержания в них калия.

возрастов, могут поэтому рассматриваться как причина такого занижения. Как показывает рис. 5, для исследованных плагиоклазов намечается отрицательная корреляция между содержанием калия и их кажущимся возрастом; следовательно, возможно, что полученные значения возраста в интервале 1060–1550 млн лет занижены не только за счет частичной потери радиогенного аргона, но и за счет обогащения калием плагиоклазов во время одного из этапов диафореза в породах кольской серии.

$K-Ar$ возраст для восьми биотитов, принадлежащих ассоциациям различных этапов метаморфизма (табл. 2 и 4), лежит в интервале 1510–1830 млн лет. Все биотиты, кроме 1008 и 1269/1, сохраняют состав, отвечающий условиям гранулитовой или амфиболитовой фаций.

Близкое к возрасту биотитов значение (1660 млн лет) получено для мусковита (обр. 756). Два проанализированных микроклина из пород амфиболитовой фации метаморфизма показали возраст 1350 и 1390 млн лет, которые вряд ли могут рассматриваться как отвечающие какому-либо геологическому событию из-за хорошо известной способности микроклинов терять радиогенный аргон.

Обсуждение результатов

Проблема определения возраста метаморфизма гранулитовой фации в породах кольской серии представляется весьма важной в связи с недостатком надежных данных для территории Балтийского щита, датирующих наиболее ранние этапы его развития. Трудности подхода к решению этой задачи с помощью $Rb-Sr$ метода связаны в первую очередь с тем, что наиболее типичные породы, метаморфизованные в гранулитовой фации, представлены главным образом двупироксеновыми кристаллическими сланцами с весьма низкими содержаниями рубидия (менее 5 мкг/г). Что касается $K-Ar$ метода, то он вряд ли пригоден для определения возраста гранулитового метаморфизма в связи с тем, что температуры образования минералов в этом случае много выше пороговых температур, при которых минеральные системы становятся замкнутыми по отношению к радиогенному аргону.

Возраст 2660 млн лет, вычисленный $Rb-Sr$ изохронным методом для глиноземистых гнейсов района ст. Кицы, следует, по-видимому, интерпретировать как время метаморфизма гранулитовой фации. Это подтверждается химическими составами гранатов и биотитов, которые, как было указано выше, соответствуют условиям гранулитовой фации. Однако развитие в породах гломеробластовых структур, сопровождаемое возникновением нескольких генераций биотита, химический состав которых подтверждает их образование в условиях гранулитовой фации, позволяет высказать предположение о существовании в этом районе двух этапов гранулитового метаморфизма. В этом случае трудно оценить на основании имеющихся данных, какой из предполагаемых этапов датируется значением 2660 млн лет. Хотя биотит является главным концентратором рубидия в этих породах, его перекристаллизация с образованием новых генераций необязательно должна была сопровождаться миграцией рубидия и накопленного радиогенного стронция на расстоянии, превышающие размер взятых образцов пород. Поэтому если даже предположение о повторном метаморфизме гранулитовой фации в этом районе справедливо, в настоящее время нельзя с определенностью приписать вычисленный возраст какому-либо из этапов.

Полученное значение возраста 2660 млн лет хорошо согласуется с возрастом цирконов из гнейсов этого же района, вычисленным Е.В.Бибиковой и др. (1973) по отношению Pb^{207}/Pb^{206} , который упомянутые авторы интерпретировали как время регионального метаморфизма гранулитовой фации. В то же время И.М.Горохов с сотрудниками (Gorokhov et al., 1973) путем $Rb-Sr$ анализа метаморфических пород беломорской серии, являющейся, согласно мнению многих исследовате-

лей, стратиграфическим эквивалентом кольских гнейсов, получил для возраста гранулитового метаморфизма несколько более высокое значение - 2950 млн лет.

Возраст минералов из пород района ст. Кицы, определенный $K-Ar$ методом, не находится в противоречии со значениями, полученными $Rb-Sr$ методом по породам в целом. Если сделать поправку на долю легковыделимого радиогенного аргона в плагиоклазах, которая может составлять 20-30% (Морозова и др., 1972), возраст плагиоклазов попадает в интервал 2400-3200 млн лет (см. табл. 2). С другой стороны, значение возраста биотита обр. 718-Кл, равное 2240 млн лет, накладывает ограничения на время последних метаморфических процессов в этом районе. Этот результат весьма важен, так как показывает отсутствие здесь процессов метаморфизма с возрастом 1800-1900 млн лет, широко развитых на территории Балтийского щита.

$K-Ar$ возраст амфиболов, выделенных из пород района нижнего течения р. Печенги, расположенных в поле развития гранулитовой фации метаморфизма, составляют 2460-3430 млн лет (табл. 2 и 4). Однако, как было указано выше, кристаллохимические формулы двух из этих минералов (обр. 921 и 1181) показывают, что они были образованы в условиях метаморфизма амфиболитовой фации. Диафторез столь древнего возраста, как 3430 млн лет ($K-Ar$ возраст амфибола обр. 1181), не находит объяснения в рамках предполагаемой последовательности метаморфических процессов в породах кольской серии, а также в связи со значением 2640 млн лет, полученным $Rb-Sr$ изохронным методом для времени гранулитового метаморфизма в районе ст. Кицы. Существенно, что плагиоклаз (обр. 1181) показал весьма низкое значение $K-Ar$ возраста (1300 млн лет). Это наводит на мысль о возможном перераспределении радиогенного аргона между минералами амфиболового сланца (обр. 1181) во время одного из процессов диафтореза. Такое же предположение может быть высказано и по отношению к обр. 921 ($K-Ar$ возраст амфибола 2460 млн лет, плагиоклаза - 1060 млн лет), и поэтому возраст амфиболов из пород этого района должен рассматриваться с осторожностью.

В то же время возраст двух плагиоклазов (обр. 1194/5а и 1212/1) из плагиогнейсов с поправкой на 20-30%-ю потерю легковыделимого аргона составляет 2500-3500 млн лет и дает возможность предположить существование здесь этапа метаморфизма соответствующего возраста, который, к сожалению, из-за слишком большой неопределенности временного интервала и недостаточной изученности поведения радиогенного аргона в плагиоклазах при конкретных условиях метаморфизма не может быть связан со структурно-метаморфической шкалой последовательности событий.

Возраст пегматоидных гранитов 2150 млн лет, вычисленный $Rb-Sr$ изохронным методом, близок, по-видимому, ко времени одного из этапов метаморфизма амфиболитовой фации. Эти граниты по возрасту могут быть сопоставлены с пегматитами, развитыми в породах тундровой серии и, возможно, с некоторыми редкометальными пегматитами серии полмос-порос (Герлинг и др., 1972). Широкое развитие кислого магматизма этого времени, синхронного с ребольской фазой складчатости, установлено в Карелии в областях развития легитито-сланцевых формаций (Горохов, Лобач-Жученко, 1964; Герлинг и др., 1972). Результат, полученный для пегматоидных гранитов района нижнего течения р. Печенги, показывает, что и в фундаменте карелид Кольского полуострова во время формирования нижнепротерозойских комплексов происходили процессы диафтореза и сопряженного с ним магматизма.

$K-Ar$ возраст биотитов района нижнего течения р. Печенги (табл. 2 и 4), по-видимому, отражает время последнего этапа метаморфизма, проходившего в условиях эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций. Поскольку большая часть биотитов сохраняет состав, соответствующий условиям гранулитовой или амфиболитовой фации, можно заключить, что потеря ими радиогенного аргона 1590-1830 млн лет назад не сопровождалась перекристаллизацией этих слюд.

Этому же времени с учетом вероятности потери легковыделимого радиогенного аргона можно, по-видимому, приписать и возникновение новых $K-Ar$ систем в пяти из семи изученных плагиоклазов района нижнего течения р. Печенги. Как было указано выше, возможно, что такая перестройка $K-Ar$ систем была вызвана привнесом калия в плагиоклазы во время последнего этапа диафтореза, проходившего в условиях эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций.

Л и т е р а т у р а

- Бибилова Е.В., Тугаринов А.И., Грачева Т.В., Константинова М.В. О возрасте гранулитов Кольского полуострова. - *Геохимия*, № 5, 1973, с. 664-675.
- Бондаренко Л.П., Дагелайский В.Б. Геология и метаморфизм пород архея центральной части Кольского полуострова. Л., 1968, 168 с.
- Варшавская Э.С., Горохов И.М., Крылов И.Н., Кутявин Э.П., Самсонов С.П. Методика определения рубидия и стронция для геохронологических исследований. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии, в том числе новейших геологических образований. М., 1972, с. 33-34.
- Герлинг Э.К., Варшавская Э.С., Горохов И.М. Попытка определения возраста вмещающих пород Мончегорского ни-

- келеносного плутона с помощью K-Ar и Rb-Sr методов. - Геохимия, № 6, 1964, с. 500-504.
- Герлинг Э.К., Лобач-Жученко С.Б., Горохов И.М., Кольцова Т.В. Изотопный возраст пород докембрия Балтийского щита. - В кн.: Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, с. 76-159.
- Глебовицкий В.А., Другова Г.М., Московченко Н.И., Прияткина Л.А., Пушкарев Ю.Д. Метаморфические комплексы и пояса восточной части Балтийского щита. - В кн.: Метаморфические пояса СССР. М., 1971, с. 5-24.
- Горохов И.М., Лобач-Жученко С.Б. Определение возраста гранитов карелид Юго-Западной Карелии при помощи Rb-Sr изохронного метода. - Геохимия, 1964, № 10, с. 980-987.
- Другова Г.М., Глебовицкий В.А. Некоторые закономерности изменения состава граната, биотита, роговой обманки при региональном метаморфизме. - В кн.: Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. М.-Л., 1965, с. 33-46.
- Другова Г.М., Глебовицкий В.А. Гранулитовая фация в условиях диафтореза амфиболитовой фации. - В кн.: Гранулитовая фация метаморфизма. Л., 1972, с. 221-239.
- Другова Г.М., Талдыкина К.С. Бластомилонитизация и высокотемпературный диафторез в гнейсах кольской серии. - В кн.: Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование. Л., 1970, с. 124-137.
- Закруткин В.В. Об эволюции амфиболов при метаморфизме. - Зап. ВМО, 1968, сер. 2, ч. 97, вып. 1, с. 13-23.
- Кольцова Т.В. Использование пироксенов в K-Ar геохронологии. - В кн.: Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, с. 74-76.
- Морозова И.М., Спрингсон В.Д., Алферовский А.А. Физико-химическая интерпретация дискордантных значений K-Ar возраста минералов в зоне контактового метаморфизма. - В кн.: Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, с. 55-65.
- Никитина Л.П., Другова Г.М., Прияткина Л.А., Глебовицкий В.А., Байкова В.С., Климов Л.В., Косой А.Л., Литвин А.Л., Христофоров К.К. Петрология гранулитовых комплексов. - В кн.: Гранулитовая фация метаморфизма. Л., 1972, с. 67-212.
- Соботович Э.В., Гращенко С.М., Александрук В.М., Шац М.М. Определение возраста древнейших пород свинцово-изохронным и изотопно-спектральным стронциевым методами. - Изв. АН СССР, 1963, сер. геол., № 10, с. 3-14.
- Тугаринов А.И., Бибилова Е.В., Горощенко Г.Л. О возрасте гранулитов Балтийского щита. - Геохимия, 1968, № 9, с. 1052-1060.
- Gorokhov I.M., Kutyavin E.P., Volodichev O.I., Duk V.L., Varshavskaya E.S., Samsonov S.P., Krylov I.N. Rb-Sr systems in polymetamorphic rocks of west coast of the White Sea. - ECOG III, Oxford, Abstracts, 1973.

Т.В.Кольцова, М.М.Мануйлова,
Г.А.Мурина, Е.К.Гладкова,
Л.К.Шуркица

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗРАСТА ГРАНИТОИДОВ ПО СОСУЩЕСТВУЮЩИМ МИНЕРАЛАМ K-Ar МЕТОДОМ

Одним из критериев правильности полученного значения возраста породы является идентичность аргон-калиевых отношений в составляющих ее минералах. Несовпадение значений этих отношений чаще всего указывает на плохую сохранность радиогенного аргона в породе, а следовательно, полученные возрастные значения являются искаженными.

Известно, что величина потерь аргона отдельными минералами зависит как от $P-T$ условий наложенного процесса, так и от энергетических характеристик кристаллической структуры минерала. Различие в энергетических характеристиках, свойственное разнотипным минералам, и является основной причиной этих расхождений.

В зависимости от увеличения энергетических параметров породообразующие минералы можно расположить следующим образом: микроклин-плаггиоклаз кислый-биотит (мусковит)-амфибол (плаггиоклаз основной, мусковит)-пироксен (амфибол). Температура начала потери аргона для крайних членов этого ряда (при длительности прогрева 100 млн лет) отличается приблизительно на 500°C . Возможны колебания этой температуры, они зависят от особенностей рассматриваемых минералов, от их химического состава, от степени изменения вторичными процессами и т.д. Последовательность в этом ряду может нарушаться в зависимости от $P-T$ условий наложенного процесса и вариаций энергетических параметров для однотипных минералов.

Таким образом, определение возраста K-Ar методом по сосуществующим минералам представляет интерес как для установления возраста породы, наиболее близкого к истинному, так и для реконструкции ее палеотермической истории (Мануйлова, Кольцова, 1971).

Для количественной интерпретации расходящихся значений возраста используются энергетические характеристики прочности удержания аргона отдельными минералами (E , ккал./моль - энергия активации выделения аргона; τ , сек.⁻¹ - частотный фактор решетки минерала, определенные методом динамического отжига - "темперинг"), на основании которых вычисляются температурно-временные условия изучаемых геологических процессов. Кроме того, изучался химический состав исследуемых минералов и рассчитывались температуры образования по-

Т а б л и ц а 1

Результаты изучения возраста сосуществующих минералов гранитоидов K-Ar методом

№ образца	Минерал	K, %	Ar-40, нг/г	Ar-40/K40	Возраст, x 10 ⁶ лет	Порода
Песчано-Ангинский массив						
176	Амфибол	1.26	221	0.144	1630	Рапакиви, зап. берег оз. Байкал
	Калиевый полевой шпат	9.26	564	0.047	700	
	Плагиоклаз	0.55	163	0.251	2300	
	Кварц	0.17	88.8	0.425	3060	
	Валовая проба	4.13	30.8	0.061	865	
171	Биотит	6.54	516	0.065	900	
	Амфибол	1.66	161	0.080	1070	
	Калиевый полевой шпат	11.40	395	0.028	450	
	Плагиоклаз	1.12	74.7	0.055	800	
	Кварц	0.15	78.6	0.437	3100	
	Валовая проба	4.10	155	0.031	490	
170	Амфибол	1.05	155	0.126	1490	
	Калиевый полевой шпат	10.70	531	0.041	620	
	Плагиоклаз	1.99	84.4	0.034	540	
	Кварц	0.11	45.8	0.347	2760	
189	Биотит	7.10	497	0.057	830	
Выборгский массив						
Скв. 30	Биотит	7.02	1365	0.159	1740	Выборгит
	Амфибол	1.53	282	0.152	1690	
	Калиевый полевой шпат	9.54	1560	0.135	1560	
	Плагиоклаз	0.50	81.3	0.135	1560	
Скв. 16	Биотит	6.50	1280	0.162	1760	Трахитоидный гранит рапакиви
	Калишпат	9.95	1520	0.125	1480	
6	Биотит	7.61	1425	0.153	1700	Гнейс, вмещающий рапакиви
	Калиевый полевой шпат	10.60	1790	0.138	1580	
	Плагиоклаз	1.14	181	0.130	1520	
	Кварц	0.09	16.3	0.158	1730	

Таблица 1 (продолжение)

№ образца	Минерал	K, %	Ar ⁴⁰ , нг/г	Ar ⁴⁰ /K ⁴⁰	Возраст, x10 ⁶ лет	Порода
Бердяушский массив						
5116	Биотит	7.48	1015	0.111	1370	Рапакиви
	Калиевый полевой шпат	10.70	845	0.065	910	
	Плагиоклаз	3.17	385	0.100	1260	
	Валовая	4.29	414	0.079	1060	
Кичегский массив						
68	Биотит	6.75	143	0.017	290	Биотит-амфиболовый порфиroidный гранит
	Амфибол	0.96	25.8	0.022	360	
	Калиевый полевой шпат	11.90	173	0.012	200	
	Плагиоклаз	0.64	13.5	0.017	290	
	Валовая	4.27	64.4	0.012	210	
Оронский массив						
89	Биотит	7.89	12.6	0.013	220	Биотитовый гранит
	Калиевый полевой шпат	12.87	170.1	0.011	180	
	Плагиоклаз	0.30	7.48	0.020	330	
	Кварц	0.12	1.04	0.007	120	

Примечания. 1. Возраст минералов рапакиви Выборгского (колл. Лицатова) и Бердяушского массивов (колл. Л.И.Салопа) определен в лаборатории ВСЕГЕИ (метод изотопного разбавления), остальные определения сделаны в ИГД АН СССР на минералах колл. М.М.Мануйловой объемным методом.

2. $\lambda_K = 5.57 \cdot 10^{-11}$ лет⁻¹; $\lambda_\beta = 4.72 \cdot 10^{-10}$ лет⁻¹; $K^{40} = 1.22 \cdot 10^{-4} K_{\text{общ}} \text{ г/г}$.

3. Средняя квадратичная погрешность определения возраста: $\pm 3\%$ (метод изотопного разбавления) и $\pm 5-6\%$ (объемный метод).

род по двуполевошпатовому геотермометру. Методика и используемые приемы расчетов взяты из известных работ (Герлинг и др., 1963; Левский, 1964; Герлинг и др., 1965; Морозова и др., 1972; Пушкарев, 1972). Объектом исследования для данной работы служили среднепротерозойские граниты приморского комплекса (окраинная часть Байкальской области, Западное Прибайкалье), представленные гранитами рапакиви Песчано-Ангинского массива (обр. 170, 171, 176, 189), порфиroidные

граниты Кичегского массива, условно относимые И.А.Охотниковым к витимскому комплексу среднего протерозоя (обр. 68), и пегматоидные граниты оз. Орон раннепалеозойского оронского комплекса (обр. 89). Для сравнения приведены возрасты сосуществующих минералов из гранитов рапакиви Выборгского (Балтийский шит) и Бердяшского (Урал) массивов (табл. 1).

Отличительной особенностью рапакиви различных массивов является следующее. На Балтийском шите рапакиви заканчивают свекофеннский этап развития, после которого подвижная область становится жесткой платформенной структурой, и поэтому рапакиви не подвергаются воздействию региональных наложенных процессов. Приморский комплекс в Западном Прибайкалье также фиксирует собой консолидацию фундамента Сибирской платформы. Однако, будучи расположенным в зоне долгоживущего глубинного разлома на границе с байкалидами, породы этого комплекса претерпели развальцевание и местами высокотемпературную перекристаллизацию в связи с позднебайкальскими процессами, примерно 400-500 млн лет назад (Мануйлова, Срывцев, 1974).

Витимский и оронский комплексы расположены во внутренней части Байкальской области в зоне палеозойского „омоложения“ (Мануйлова и др., 1969). В гранитах Кичегского массива (витимский? комплекс) также проявлено развальцевание и огнейсование.

Как видно из данных табл. 1, для всех анализированных гранитоидов характерен большой или меньший разброс возрастных значений, полученных для сосуществующих минералов одной и той же пробы. Наименьшие колебания, не превышающие 20%, наблюдаются для минералов из гранитов Выборгского массива. При этом возраст однокристаллических минералов из различных образцов пород достаточно близко совпадает. Так, возраст биотитов варьирует от 1700-1760 млн лет и практически не выходит за пределы экспериментальной ошибки. Возрастные значения, полученные для калиевого полевого шпата и плагиоклаза, практически одинаковы и также не обнаруживают больших колебаний (1480-1580 млн лет).

Возраст биотитов и амфиболов из гранитов рапакиви Выборгского массива, по данным Герлинга и др. (1972), варьирует от 1600 до 1700 млн лет и почти совпадает с возрастом биотитов из гранитов рапакиви Северной Эстонии (1620-1690 млн лет), являющихся их аналогами. Рубидий-стронциевым изохронным и свинцово-изотопным методами по цирконам для гранитов Северной Эстонии получены значения возраста 1700-1710 млн лет, также хорошо совпадающие между собой и с данными аргонного метода по биотитам и амфиболу. Исходя из этого можно полагать, что возраст биотитов и амфиболов из гранитов Выборгского массива, по данным аргонного метода, близок

к истинному возрасту этих пород. Этот вывод находится в соответствии с геологическими представлениями об отсутствии региональных наложенных процессов после формирования гранитов рапакиви. Вместе с тем для сосуществующих полевых шпатов, калиевого полевого шпата и плаггиоклаза аргоновый метод дает несколько омоложенные значения возраста (1480–1560 млн лет), что обычно для калишпатов и наименее типично для плаггиоклазов.

Возраст биотита по $K-Ar$ методу из гранитов Бердяушского плутона, на основании имеющихся в литературе данных, не выходит за пределы 1360–1415 млн лет (Гаррис, 1973), и оказывается моложе возраста этих гранитов, установленного $Rb-Sr$ изохронным методом в 1560 млн лет (Салоп, Мурина, 1970). Весьма характерно, что возрастные значения, полученные для отдельных минеральных фракций этого гранита (табл. 1), варьируют в значительно больших пределах, чем для гранита Выборгского массива, а именно: от 1370 млн лет для биотита и до 910 млн лет для калиевого полевого шпата. При этом возраст плаггиоклаза заметен древнее, чем калиевого полевого шпата (1260 млн лет).

Наибольшая дискордантность значений по различным минералам проявилась в гранитоидах приморского комплекса. Как видно из данных табл. 1, расходящиеся значения возраста для этих гранитов получены как для различных минералов одной пробы, так и для одноименных минералов разных проб. Это может быть обусловлено двумя причинами: 1) различными потерями Ar^{40} , зависящими от состава минералов, в связи с наложенными процессами и 2) неодинаковой чистотой отбора минеральных фракций. Последнее весьма вероятно, так как для гранитов рапакиви характерны тонкие взаимные сростания минералов (гранофиры, симплектиты, маргинационные структуры и др.), наличие нескольких относительно разновозрастных генераций одноименных минералов, которые при существующих методиках делают почти невозможным отбор идеально чистых мономинеральных фракций. Присутствие примеси другого минерала зачастую может быть установлено только химическим анализом.

Для гранитов приморского комплекса, помимо данных аргонового метода, имеются определения возраста, выполненные α -свинцовым методом по циркону А.А.Краснобаевым, которые варьируют от 1100±110 до 1520±150 млн лет (Мануйлова, Срывцев, 1974). Одновозрастные с приморскими ирельские граниты, по данным изохронного $Rb-Sr$ метода, имеют возраст 1700±100 млн лет (Яценко и др., 1972). Исходя из геологических данных о среднепротерозойском возрасте приморского комплекса, подтвержденных α -свинцовым методом, можно предполагать, что цифра 1630 млн лет, полученная по амфиболу из

Т а б л и ц а 2

Химический состав амфиболов и биотитов из гранитоидов

Окислы	Амфибол				Биотит		
	68	170	171	176	68	89	171
SiO ₂	42.22	37.89	37.32	39.12	35.76	34.86	34.80
TiO ₂	2.28	2.32	4.18	2.05	3.34	3.20	2.00
Al ₂ O ₃	7.76	11.05	9.37	10.11	13.63	16.30	15.70
Fe ₂ O ₃	5.41	6.54	7.53	4.57	3.60	1.44	5.92
FeO	20.15	24.41	23.05	24.70	22.90	23.45	23.60
MnO	0.69	0.61	0.48	0.24	0.34	0.28	0.20
MgO	6.33	2.55	2.80	3.42	7.01	6.62	3.94
CaO	10.34	10.26	9.76	10.22	1.02	0.68	1.47
Na ₂ O	1.76	1.33	1.05	1.52	0.26	0.08	0.17
K ₂ O	1.18	1.56	1.88	1.67	8.27	9.75	8.11
H ₂ O	2.00	1.92	2.60	1.80	3.30	3.05	4.05

Примечание к табл. 2 и 3. Анализы биотитов и амфиболов выполнены в ИГГД АН СССР В.Д.Бугровой и Е.Е.Зевелевой, плагиоклазов - В.Ф.Гусевой.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальный и рассчитанный возраст минералов гранитоидов и наложенных процессов

№ образца	Минерал	Экспериментальный	Рассчитанный	
			минерала	наложенного процесса
171	Биотит	900	1130 [*]	600 [*]
	Амфибол	1070	1120 ^{**}	-
	Плагиоклаз	800	1130 ^{**}	-
68	Биотит	290	330 [*]	250 [*]
	Амфибол	360	-	-
	Плагиоклаз	290	340 [*]	-
89	Биотит	220	280 [*]	170 [*]
	Плагиоклаз	330	-	-

* Возраст, рассчитанный по аргограммам; ** исправленный возраст с учетом примеси другого минерала.

обр. 176 (табл. 1), вероятно, соответствует возрасту этих гранитов. Близким к нему, но немного заниженным (1490 млн лет) является возраст амфибола обр. 170. Значительно занижен возраст амфибола обр. 171 (1070 млн лет).

Судя по химическому составу этого амфибола, характеризующемуся повышенным содержанием K_2O , H_2O и пониженным SiO_2 (табл. 2), можно предполагать загрязненность его биотитом. Принимая состав амфибола обр. 176 за близкий к истинному, можно возраст амфибола обр. 171 пересчитать, полагая 0,4% K в нем (табл. 1) обязанным биотиту. Полученное исправленное значение соответствует 1120 млн лет (табл. 3). На примере трех исследованных амфиболов из гранитов одного и того же массива устанавливается зависимость возраста от содержания H_2O в составе минерала.

Дискордантными являются и значения возраста по плагиоклазам. Наибольший (2300 млн лет) и трудно объяснимый возраст имеет плагиоклаз обр. 176, для которого характерна интенсивно развитая сосюритизация. Содержание Na_2O , K_2O и CaO

Т а б л и ц а 4

Составы полевых шпатов в молекулярных процентах

№ образца	Минерал	Содержание, %			Температура образования, °С	
		Ab	An	Kfsp	по Барту	по Рябникову
176	Плагиоклаз	<u>46.7</u>	<u>24.2</u>	<u>5.0</u>	580	550
		60.8	31.7	6.5		
	Полевой шпат	26.2	5.6	68.4	-	-
68	Плагиоклаз	<u>80.2</u>	<u>12.2</u>	<u>5.6</u>	520	< 500
		81.8	12.5	5.7		
	Полевой шпат	<u>23.0</u>	<u>2.5</u>	<u>82.9</u>	-	-
		21.1	2.6	76.3		
89	Плагиоклаз	<u>70.8</u>	<u>24.2</u>	<u>2.2</u>	620	700
		72.9	24.9	2.2		
	Полевой шпат	23.6	3.1	69.0	-	-

Примечание. Под чертой - результаты пересчета на 100%.

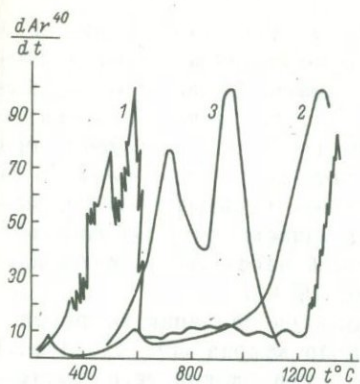


Рис. 1. Кинетика выделения аргона из кварца (1), калиевого полевого шпата (2) и биотита (3) гранитов Песчано-Ангинского массива.

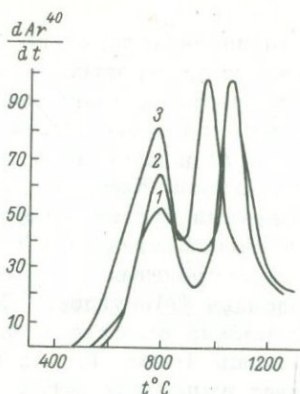


Рис. 2. Кинетика выделения аргона из биотитов Кичегского (1), Оронского (2) и Песчано-Ангинского (3) массивов.

в нем, рассчитанное на молекулы Ab , An и Or , в сумме не дает 100% (табл. 4), что указывает на возможную загрязненность плагиоклаза кварцем (24%). На это же указывает несовпадение номера плагиоклаза по альбитовой и анортитовой составляющим с данными иммерсионного метода (№№ 38-40). Однако при пересчете возраста плагиоклаза с учетом примеси кварца возраст его снижается лишь на 100 млн лет. Поэтому скорее всего „удревнение“ возраста связывается с нарушением отношения аргона радиогенного к калию в процессе сосюритизации. Более свежие и более кислые плагиоклазы (№ 10-12) из обр. 170 и 171 ($N_g \geq 1,542$, $N_p \leq 1,533$) дают значительно более низкие величины возраста. Устанавливается зависимость величины возраста от содержания K в плагиоклазе. Наименьший возраст имеет плагиоклаз с очень высоким (1,99%) содержанием K . Повышенные содержания калия в плагиоклазах обр. 170 и 171, по-видимому, связаны с многочисленными пертитовыми вростками и включениями калишпата, которые весьма характерны для этих плагиоклазов. Попытка пересчета возраста с учетом примеси калиевого полевого шпата (если принять за нормальное содержание калия в плагиоклазе, равное 0,55%, как в обр. 176) дает значение 1130 млн лет.

Калиевые полевые шпаты гранитоидов приморского комплекса дают в двух образцах (170 и 176) близкий между собой (620 и 700 млн лет) возраст, а в обр. 171 возраст его сильно занижен (450 млн лет). Кстати, этот калиевый полевой шпат по сравнению с другими имеет более высокое содержание калия. Изучение кинетики выделения аргона из калишпата обр. 176 ука-

зывает на почти полную его потерю из низкотемпературного положения, что, вероятно, и обуславливает значительно омоложенный возраст калиевого полевого шпата. Совпадение возраста калиевого полевого шпата обр. 171 с возрастом биотита (450 млн лет) и мусковита (500 млн лет) из измененного гранита (Мануйлова, Кольцова, 1969), возможно, указывает на но-вообразованный характер полевого шпата в связи с метасоматической фельдшпатизацией и окварцеванием, которые широко проявлены в гранитах северо-восточной части Песчано-Ангинского массива (Мануйлова, Срывцев, 1974).

Аномально высокие и согласующиеся значения возраста имеют кварцы (табл. 1). Аргонограмма кварца обр. 176 (рис. 1) показывает выделение аргона из него при низких температурах 200-600°C, что свидетельствует о нахождении аргона в газовых пузырьках. Высокий аргоновый фон в породе, позволивший кварцу захватить аргон, мог возникнуть вследствие миграции аргона из минералов в результате наложенного метаморфизма.

Биотиты обр. 171 и 89 дают близкие между собой значения возраста. Химический состав биотита обр. 171 свидетельствует о хорошей чистоте отбора минеральных фракций. Аргонограмма этого биотита (рис. 1, 3) иллюстрирует типичную для омоложения потерю аргона из первого низкотемпературного положения.

Воспользовавшись аргонограммами биотитов (рис. 2), мы попытались внести исправления в полученный их K-Ar возраст, а также подсчитать время наложенного процесса. Эти расчеты можно проводить, принимая за аргонограмму неизмененного биотита такую, в которой площади обоих пиков аргона равновелики (Пушкарев, 1972). Тогда исправленный возраст рассчитывается исходя из двойного количества аргона во втором положении (по отношению, равному $2Ar/K$ в образце биотита). Отношение аргона в низкотемпературном положении, устанавливаемого на аргонограмме измененного биотита к $1/2 K^{40}$ в образце, дает возраст наложенного процесса. Для того чтобы убедиться в возможности подобных расчетов, необходимо было установить, что отжиг аргона из низкотемпературного (I) положения не будет сопровождаться ощутимой потерей его из высокотемпературного (II) положения. Для этого, на основании данных табл. 5, были рассчитаны температуры полной потери аргона из I положения и сохранности его во II положении за интервал времени 10^3-10^8 лет. В расчетах использовалась формула $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$, где $\lambda = Ce^{-E/RT}$. Обычно по этой формуле рассчитывается доля потери Ar минералом при изотермическом отжиге (Герлинг и др., 1963, 1965; Морозова и др., 1972). Температура полной потери аргона ($t = T - 273^\circ C$) находится нами по этой же формуле при условии сохранения доли Ar в минерале, равной

Т а б л и ц а 5

Энергетические параметры минералов гранитоидов и содержание аргона в низкотемпературном (I) и высокотемпературном (II) положениях

№ образца	Минерал	Кажущийся возраст	I			II		
			E, ккал./моль	C, сек. ⁻¹	Ar ⁴⁰ , %	E, ккал./моль	C, сек. ⁻¹	Ar ⁴⁰ , %
171	Биотит	900	53	$2.85 \cdot 10^{11}$	33,3	> 200	$2.8 \cdot 10^{30}$	66.7
68	Биотит	290	66	$3.49 \cdot 10^8$	47	> 200	$7.31 \cdot 10^{54}$	54
	Плагиоклаз	290	125	$1.05 \cdot 10^{23}$	50	260	$2.27 \cdot 10^{37}$	50
89	Калиевый полевой шпат	200	29	$3.16 \cdot 10^4$	-	≈ 200	$1.02 \cdot 10^{34}$	-
	Биотит	220	113	$2.7 \cdot 10^{22}$	37,5	> 200	$2.53 \cdot 10^{34}$	62.5
	Калиевый полевой шпат	180	43	$2.03 \cdot 10^7$	-	162	$2.02 \cdot 10^{30}$	-

$\frac{N_t}{N_0} = 0.01$ (рис. 3, 1-3), а температура сохранности Ar - при условии $\frac{N_t}{N_0} = 0.99$ (рис. 3, 1а-3а). Температурно-временная

зависимость, полученная для биотитов, показывает, что полная потеря аргона из низкотемпературного положения для биотита может происходить при температурах от 165 до 257°C, длительно (от 10^8 до 10^3 лет соответственно) воздействующих на породу, т.е. ниже температуры образования (или установления межминерального равновесия) породы (см. табл. 4). В то же время самая высокая температура полной потери Ar^{40} из положения I не перекрывает самых низких температур его сохранности в положении II. Потери Ar^{40} из положения II возможны только при длительно действующей температуре, соизмеримой с температурой образования породы. Из этих расчетов следует, что аргон из положения I мог быть полностью или почти полностью удален во время наложенного процесса, а фиксируемый на аргонограмме в положении I Ar^{40} может являться вновь накопленным и отражать возраст наложенного процесса (600 млн лет). Эта величина несколько превышает упоминавшийся выше возраст новообразованных биотита (450 млн лет) и мусковита (500 млн лет) в измененных гранитах, что, вероятно, обусловлено все-таки неполной потерей аргона. Количество аргона в положении II, неизменное при температурах наложенного процесса, по-видимому, должно дать возраст, близкий к достоверному возрасту биотита. Согласно данным табл. 3, исправленный таким способом возраст биотита обр. 171 отвечает 1130 млн лет. Совпадение цифр возраста биотита, амфибола и плагиоклаза, пересчитанное на основании кинетико-энергетических параметров, а также с учетом возможных примесей других минеральных фракций, показывает, что граниты приморского комплекса, возможно, претерпели сильное термальное воздействие уже примерно 1130 млн лет тому назад, когда потеряли аргон даже такие устойчивые минералы, как амфибол и плагиоклаз. Такое предположение подтверждается α -Pb методом, по данным которого циркон из мелкозернистых гранитов поздней фазы приморского комплекса имеет возраст также 1100 ± 110 млн лет (Мануйлова, Срывцев, 1974).

Более поздний наложенный процесс происходил, вероятно, около 450-600 млн лет назад, который нарушил аргоновое равновесие в минералах и привел в одних случаях к заниженным (биотит и калиевый полевой шпат), в других к завышенным (кварц, плагиоклаз) значениям. Наиболее достоверным возрастом гранитоидов приморского комплекса, видимо, можно считать возраст амфибола 1630 млн лет, менее других подвергшегося влиянию наложенных процессов.

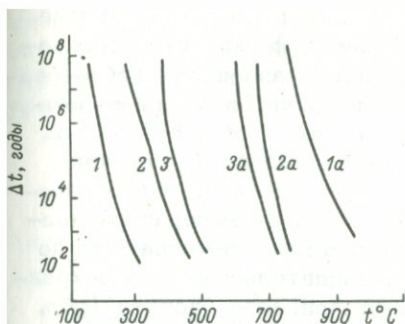


Рис. 3. Граничные температурно-временные условия потери и сохранности аргона биотитами (обр. 171, 68, 89) соответственно в низкотемпературном (1-3) и высокотемпературном положениях (1,а-3,а).

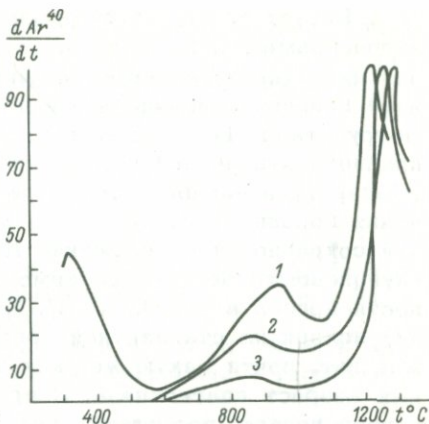


Рис. 4. Кинетика выделения аргона из плагиоклаза (1) и калиевого полевого шпата (2) Кичегского массива и калиевого полевого шпата (3) Оронского массива.

Разброс возрастных значений, полученных для минералов из более молодых гранитоидов Кичегского и Оронского массивов, в основном подчиняется той же закономерности, которая наблюдалась для большинства анализированных пород: минимальное значение возраста дает калиевый полевой шпат, а плагиоклаз обнаруживает иногда лучшую сохранность аргона, чем биотит (обр. 89).

Минералы этих гранитоидов, геологически рассматриваемых как разновозрастные между собой, дают близкую сходимость результатов. Для Кичегского массива наиболее древнее значение - 360 млн лет - получено по амфиболу, оно сопоставимо с возрастом плагиоклаза (330 млн лет) Оронского массива. Аргонограмма плагиоклаза 68 (рис. 4) показывает наличие в нем легко выделяемого аргона. Если в возраст плагиоклаза на основании его аргонограммы внести поправку, считая, что во втором высокотемпературном положении очень прочно удерживается до 30% аргона (см. стр. 144), то возраст плагиоклаза увеличится до 340 млн лет.

Кривые кинетики выделения аргона из калиевых полевых шпатов (обр. 68 и 89) устанавливают потерю аргона из положения I (рис. 4), объясняя заниженный возраст по сравнению с плагиоклазом. Биотиты (обр. 68 и 89) дают также аргонограммы „омоложенных“ типов, потерявших аргон из положения I.

Расчет температурно-временных характеристик на основе аргонограмм (рис. 3) по вышеприведенным формулам и сравнение их с температурами межминерального равновесия (образования) породы, определенными по двуполевошпатовому геотермометру (табл. 4), показывают, что в биотите (обр. 68) нельзя предполагать полной потери аргона из положения I, так как температура полной потери соизмерима с температурой образования породы; в то же самое время высокие температуры полной сохранности в положении II, превышающие температуры по двуполевошпатовому геотермометру, свидетельствуют о сохранности аргона в положении II. Пересчет возраста биотита (обр. 68) исходя из стандартной аргонограммы дает величину 330 млн лет, почти такую же, как возраст амфибола и пересчитанный возраст плагноклаза. О времени наложенного процесса говорить нельзя, поскольку аргон из положения I удален неполностью. По количеству аргона в этом положении можно лишь предполагать, что наложенное термальное воздействие могло быть не позднее чем 250 млн лет назад.

Приведенные данные по гранитам Кичегского массива противоречат принимаемому среднепротерозойскому их возрасту. Величины возраста 340–360 млн лет, получаемые по всем минералам гранитов, и их температурно-временные характеристики указывают, что граниты Кичегского массива либо были нацело переработаны наложенными высокотемпературными процессами более чем 250 млн лет назад и их минералы не сохранили памяти о своей ранней истории, либо они имеют возраст 350 ± 10 млн лет.

Температурно-временные характеристики биотита (обр. 89) из Оронского массива и температуры „образования“ гранита по двуполевошпатовому геотермометру допускают полную потерю Ar^{40} из низкотемпературного и, возможно, частичную – из высокотемпературного положения. В связи с этим пересчет его возраста на основе стандартной аргонограммы указывает лишь нижний предельный возраст биотита, который составляет 280 млн лет. На этом основании, вероятно, возраст гранитов оронского комплекса следует оценивать в 350 млн лет. Время возможного наложенного процесса, вызвавшего некоторое омоложение минералов, может быть датировано 170 млн лет. С этим временем связано региональное омоложение биотитов из всех докембрийских пород в пределах мезозойского возрастного пояса, расположенного к югу от оз. Орон (Магуйлова и др., 1969).

Изложенные выше данные, конечно, недостаточны, чтобы пересчитанные цифры считать вполне надежными. Однако они демонстрируют возможность нового подхода к дискордантным значениям возраста. Эти значения несут в себе информацию не только о возрасте минералов, но и о времени наложенных про-

цессов. Необходимым условием подобных возрастных реконструкций является тщательное кинетико-энергетическое изучение минералов, отобранных из одного образца породы, с обязательным условием чистоты отбора минеральных фракций.

Л и т е р а т у р а

- Герлинг Э.К., Лобач-Жученко С.Б., Горохов И.М., Кольцова Т.В. Изотопный возраст пород докембрия Балтийского щита. - В кн.: Геохронологические рубежи и эволюция Балтийского щита. Л., 1972, с. 76-159.
- Герлинг Э.К., Левский Л.К., Морозова И.М. К вопросу о диффузии радиогенного аргона из минералов. - Геохимия, 1963, № 6, с. 539-543.
- Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., Петров Б.В., Зульф리카рова З.К. Исследование пригодности амфиболов для определения абсолютного возраста пород K-Ar методом. - Геохимия, 1965, № 2, с. 219-226.
- Гаррис М.А. Поздний докембрий Урала, Тимана и Мугоджар. - В кн.: Геохронология СССР. Л., 1973, с. 133-147.
- Левский Л.К. Возраст и термическая история каменных метеоритов и минералов. - Геохимия, 1964, № 7, с. 601-610.
- Мурина Г.А., Кутинец В.А., Миркина С.Л. и др. О возрасте гранитоидов Каратегина по данным аргонового и свинцового методов. - Труды XVI сессии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., 1973, с. 321-330.
- Мануйлова М.М., Срывцев Н.А. Приморский комплекс гранитов рапакиви. - В кн.: Проблемы докембрийского магматизма. Л., 1974, с. 171-180.
- Мануйлова М.М., Неелов А.Н., Никитина Л.П. Геологическая интерпретация K-Ar возрастных значений по биотитам на примере докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. - Сов. геология, 1969, № 4, с. 22-35.
- Мануйлова М.М., Кольцова Т.В. Результаты определений изотопного возраста K-Ar методом горных пород Прибайкалья. - Геология Прибайкалья (АЗОПРО, 1969, с. 168-174).
- Мануйлова М.М., Кольцова Т.В. О возможности применения K-Ar метода для палеотермических и палеотектонических реконструкций на примере Прибайкалья. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1971, т. 197, № 5, с. 1140-1143.
- Морозова И.М., Спрингсон В.Д., Алферовский А.А. Физико-химическая интерпретация дискордантных значений K-Ar возраста минералов в зоне контактового метаморфизма. - В кн.: Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, с. 55-65.
- Пушкарев Ю.Д. Возможности использования аргонограмм при геологической интерпретации K-Ar значений возраста. Там же, с. 65-74.

- Салоп Л.И., Мурина Г.А. Возраст Бердяшского плутона рипакиви и проблемы геохронологических границ нижнего рифея. - Сов. геология, 1970, № 6, с. 15-27.
- Яшенко М.Л., Мануйлова М.М., Варшавская Э.С. и др. Изучение первичного отношения Sr^{87}/Sr^{86} в связи с проблемой глубины зарождения магматических очагов. - В кн.: Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли. М., 1972, с. 22-26 (Тр. IY Всесоюзн. петрогр. совещ., ч. I).

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ
РЕДКОМЕТАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В настоящее время все шире используются изотопные методы при изучении месторождений. Наряду с установлением времени образования того или иного месторождения изотопные методы могут существенно помочь в раскрытии условий формирования месторождений, установлении источника рудного вещества и решении ряда других генетических вопросов (Овчинников, 1958).

Одной из важнейших проблем, решаемой геохронологическими методами, является установление истории геологического развития района месторождения. В идеальном случае необходимо датировать каждое геологически фиксируемое событие. Если это осуществлено, то мы тем самым устанавливаем временную связь рудообразования с каким-либо геологическим событием и таким образом идентифицируем процесс, с которым связано рудообразование. Совершенно очевидно из сказанного, что проведению геохронологических исследований должно предшествовать тщательное геологическое изучение района с целью выделения всех процессов, в результате которых на его территории сформировались свойственные региону минералы и горные породы. Иначе говоря, необходимо составить подробную схему последовательности пороодо- и минералообразования и уже в соответствии с ней отбирать образцы для проверки предложенной схемы и выяснения спорных вопросов.

Однако даже выполнение этого условия не гарантирует по ряду причин успешного решения поставленных задач. Одним из факторов, затрудняющих геологическую реконструкцию в абсолютном летосчислении, является воздействие последующих событий на минеральные системы, образованные ранее, что вызывает миграцию дочерних и материнских элементов и приводит к искажению возраста.

Поэтому отбор проб необходимо производить таким образом, чтобы по возможности исключить образцы, затронутые последующими процессами. Если же этого достичь невозможно, то необходимо применять специальные методы (построения изохрон, расчет диффузионных потерь, метод Ar^{40}/Ar^{39} и т.п.) для нахождения истинного возраста.

Большие сложности часто возникают при датировании руды. Вызвано это тем, что далеко не все рудные минералы содержат в достаточном количестве материнские элементы (K, U, Th, Rb), а кроме того, неизвестна в большинстве случаев при-

годность этих минералов для геохронологических целей. В этих случаях датирование месторождений проводят по измененным (предполагается, что в результате рудообразующего процесса) вмещающим породам. Однако подобный подход не всегда оправдан. Дело в том, что породы, измененные в результате какого-либо процесса, могут оказаться благоприятными для отложения руды в результате другого процесса (Соколова, Агеев, 1972). При этом датирование по вмещающим породам дает время преобразования вмещающих пород, а не время рудообразования. В связи с этим весьма желательным является датирование именно по рудным минералам.

Нам представилась возможность участвовать в исследовании одного из редкометалльных месторождений, размещенного в вулканогенно-осадочных породах предположительно позднепротерозойского-раннепалеозойского возраста, сингенетично обогащенных V, Mo, U, Ni, Co и другими элементами.

По представлению большинства исследователей района геологическая история его следующая. В каледонскую фазу складчатости вулканогенно-осадочные породы претерпели региональный метаморфизм на уровне фации зеленых сланцев. В герцинский этап произошло внедрение массивов гранитоидов, вблизи которых регионально метаморфизованные породы подверглись контактовому и гидротермальному метаморфизму. Этой интрузивной деятельностью завершилось геосинклинальное развитие региона, который стал частью эпигерцинской платформы.

В триас-юрское время в районе существовали условия, приведшие к образованию мощной каолиновой коры выветривания, которая в дальнейшем частично преобразовывалась и подновлялась.

В меловой и палеогеновый периоды район представлял собой область накопления морских песчано-глинистых отложений. В неоген-четвертичное время результатом орогенной активизации явились блоковые перемещения кристаллического фундамента и горообразование.

Рудные тела на месторождении расположены в зоне развития древней коры выветривания. Они приурочены к шарнирным частям синклиналей, к зонам повышенной трещиноватости, а значит, и проницаемости для рудообразующих растворов и вод. Основными рудными минералами являются уранованадаты и фосфаты урана.

Относительно генезиса месторождения существуют большие разногласия. Ряд исследователей считает, что образование его связано с постинтрузивной гидротермальной деятельностью. В дальнейшем при корообразовании первичные руды окислились.

Другие связывают образование месторождения с неоген-четвертичными «восходящими термальными специализированными»

Т а б л и ц а 1

Радиологическая проверка
схемы минералообразования

Геологическое событие	Порода и минерал	Возраст, x 10 ⁶ лет
Региональный метаморфизм	Эпидот из зеленых сланцев	350 \pm 20
Интрузивная деятельность	Гранит	270 \pm 10
Контактовый метаморфизм	Биотитовый роговик	250 \pm 10
Гидротермально-метасоматические преобразования	Элахерит	250 \pm 10
	Тремолит	260 \pm 10
	Серицитовый сланец	265 \pm 10
Кора выветривания: зона окисления	Гидрослюда	195 \pm 10
	Монтмориллонит	70 \pm 5
Рудообразование	Карнотит	0-12
	Тюямунит	
	Отенит	
	Торбернит	
	Настуран	

растворами. При этом предполагается, что существующие рудные минералы образовались непосредственно из этих растворов.

Согласно третьей точке зрения, месторождение образовано подземными трещинными водами, которые на своем пути выщелачивали полезные компоненты из вмещающих толщ, а в благоприятных геохимических условиях (на „ванадиевом барьере“) откладывали их. При этом деятельность вод связывалась с орогенезом в соседних районах, которые становились областью их питания.

Исходя из приведенных выше геологических представлений была создана схема минералообразования, согласно которой были отобраны породы и минералы для определения времени проявления соответствующих процессов (табл. 1).

Определения возраста всех образцов (кроме рудных) проводились K-Ar методом, рудные минералы датировались K-Ar и U-Pb методами.

Экспериментальная часть

Определение К осуществлялось методом фотометрии пламени на приборе „Цейс“ (ГДР). Точность определения К - 1-3%.

Измерение аргона проводилось методом изотопного разбавления. В качестве трассера использовался моноизотоп Ar^{38} . Образцы плавилась в целнометаллической прогреваемой установке, жестко соединенной с масс-спектрометром MS-10, работающим в статическом режиме. Точность измерения изотопных отношений 1-2%, чувствительность аппаратуры - 10^{-5} А/тор, фон „холостого опыта“ - 10^{-7} см³.

Для определения возраста U-Pb методом исследуемые минералы разлагали азотной кислотой с последующим выделением U и Pb хроматографическим методом. Содержания U и Pb определены с относительной ошибкой не более 5%. Изотопный анализ свинца проводился на серийном масс-спектрометре МИ-1309 с применением твердого алюмо-силикатного эмиттера (Чухонин, Левский, 1970). Для изотопного анализа требовалось 5-8 мкг Pb. Точность определения изотопного состава составляет 0,2-0,4%.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные при проверке схемы минералообразования (табл. 1), подтвердили правильность геологических представлений. Единственным исключением является возраст монтмориллонита, который, по-видимому, отражает не время образования древней коры выветривания, а одно из последующих преобразований в восстановительной зоне.

Особый интерес представила датировка рудных минералов.

Прежде чем обсудить те выводы, которые следуют из приведенных результатов, хотелось бы прокомментировать полученные величины.

Сначала о датировании карнотитов (табл. 2) K-Ar методом. Так как этот минерал впервые используется таким образом, была проведена проверка его пригодности для геохронологических целей. Для этого была определена методом динамического отжига энергия активации выделения радиогенного аргона из минерала. Она оказалась равной 27 ккал./моль. Дальнейшие расчеты показали, что при подобной энергии активации аргон хорошо удерживается при нормальной температуре (27°C), однако при температурах выше 100°C должны происходить существенные потери.

Геологическими наблюдениями было установлено, что температура вмещающей толщи после образования карнотита не

Определение возраста карнотитов K-Ar методом

№ образца	K, %	Ar ⁴⁰ /Ar ⁴⁰ _{общий}	Ar ⁴⁰ , x10 ⁻³ мм ³ /г	Ar ⁴⁰ /K ⁴⁰	Возраст, x10 ⁶ лет
M-205	6.22	0.10	0.115	0.000028	0.50±0.20
M-213	4.74	0.08	0.17	0.000053	0.95±0.20
M-20	6.50	0.16	0.395	0.00009	1.6±0.20
M-214	6.39	0.50	3.00	0.000690	12.4±0.50

превышала 45°C (это следует из того, что карнотит часто встречается в ассоциации с гипсом, а последний при 45°C переходит в ангидрит). При таких температурах, даже если они существовали во все время жизни минерала, могло быть потеряно не более 20% радиогенного аргона. Таким образом, значения возраста по карнотиту являются достоверными, а так как, по мнению большинства исследователей месторождения, карнотит в данном случае является первичной формой выделения урана (Смыслова, 1972), то эти значения отвечают времени образования месторождения.

Рассмотрим теперь значения возраста, полученные U-Pb методом по урановым минералам месторождения (табл. 3). Они представляются нам завышенными. Древние толщи, которые по одной из гипотез являются источником рудного вещества, сингенетично обогащены ураном, а следовательно, „обыкновенный“ свинец, на который делается поправка при расчете возраста и который попал в минералы также из этих древних толщ, должен иметь аномальный изотопный состав. Но так как он точно неизвестен, то расчеты велись на современный изотопный состав „обыкновенного“ свинца и, следовательно, радиогенная добавка, накопленная за время существования древних вулканогенно-осадочных толщ, должна увеличивать возраст.

Таким образом, можно считать, что значения возраста рудных минералов, полученные разными методами, практически совпадают. Обр. M-214-71, в котором K-Ar возраст больше U-Pb, скорее всего, имеет примесь древней гидрослюды (близость содержания калия в карнотите и гидрослюде не отражается на содержании калия в смеси, но содержание U в образце в 2 раза меньше, что и доказывает наличие примеси). По-

Т а б л и ц а 3

Определение возраста урановых минералов U-Pb методом*

№ образца	Минерал	Содержание, %		Изотопный состав Pb, %				Возраст, $\times 10^6$ лет	
		U	Pb	204	206	207	208	Pb ²⁰⁶ /U ²³⁸	Pb ²⁰⁷ /U ²³⁵
542	Настуран	36.81	0.105	0.89	51.58	15.45	32.08	7.5-7.7	6.1-6.4
M-20-68	Карнотит	57.58	0.136	0.69	60.18	13.25	25.88	8.4-8.5	8.7-8.9
214	Карнотит	23.90	0.0245	0.46	72.04	10.75	16.75	4.9-4.9	5.7-5.7
M-101-69	Тюямунит	50.53	0.102	0.86	51.55	15.54	32.05	5.3-5.5	6.1-6.3
1197	Торбернит	48.55	0.0036	0.27	81.57	8.11	10.05	0.43-0.43	0.47-0.47
1210	Отенит	50.33	0.0018	-	-	-	-	Макс. 0.23	-

* Измерения проведены под руководством и при участии С.Л.Миркиной (ВСЕГЕИ).

этому K-Ar возраст образца завышен, истинный возраст не должен превышать значения, полученного U-Pb методом.

Полученные значения возраста рудных минералов позволяют сделать определенные выводы. Во-первых, совпадение возраста по K-Ar и U-Pb методам указывает на истинность возраста минералов и косвенным образом доказывает первичность урано-ванадатов, так как говорит об отсутствии воздействия на K-Ar и U-Pb системы, различные по степени реакции на наложенные процессы.

На первичность уранованадатов указывает и совпадение их возраста с возрастом настурана (единичная находка).

Во-вторых, полученные возрастные данные по фосфатам урана подтверждают предположения как об их генетической связи с процессами изменения уранованадатовых руд на заключительной стадии рудообразования, так и о длительности и многоэтапности формирования месторождения.

Наконец из того, что рудные минералы образовались в неоген-четвертичное время, следует: гипотеза о гидротермальном образовании руды и ее последующем окислении в зоне образования триас-юрской коры выветривания противоречит экспериментальным данным.

С каким же процессом может быть связано образование месторождения? Крупным событием, с которым синхронно образование руды, является неоген-четвертичная орогенная активизация, которая особенно сильно проявилась в соседнем районе, ставшем в результате нее горной страной и, таким образом, областью питания подземных вод. Эти воды выщелачивали рудные компоненты из вмещающих толщ при своем движении в область разгрузки и, проходя через район месторождения, откладывали рудные компоненты на встретившемся геохимическом („ванадиевом“) барьере. Подтверждением этому предположению служит возраст еще одного месторождения, относящегося к типу месторождений зон пластового окисления и находящегося в том же районе, что и исследуемое месторождение. По геологическим данным оно несомненно неоген-четвертичного возраста. Вряд ли подобная синхронность двух различных месторождений, находящихся в одном районе, является случайной. Вероятнее, что это — результат одного крупного регионального процесса, но проявившегося в различных геохимических обстановках по-разному.

В заключение авторы приносят благодарность Л.К.Левскому и С.Л.Миркиной за руководство работой.

Л и т е р а т у р а

- О в ч и н н и к о в Л.Н. К вопросу определения абсолютного возраста рудных месторождений Урала. - Геохимия, 1958, № 6, с. 545-552.
- С м ы с л о в а И.Г. О таллиевой разновидности карнотита. - Зап. ВМО, 1972, ч. 101, вып. 1, с. 87-90.
- С о к о л о в а Н.Т., А г е е в Б.Н. Причины локализации уранового оруденения в ореолах контактового метаморфизма гранитоидов. - Геохимия, 1972, № 12, с. 1582-1594.
- Ч у х о н и н А.П., Л е в с к и й Л.К. Применение сухого алюмо-силикатного эмиттера для изотопного анализа микроколичеств свинца. - Тез. докл. III Всесоюзн. семинара по применению стабильных изотопов в геологии. М., 1970, с. 109.

Э.К.Герлинг, В.А.Масленников,
С.И.Турченко, Т.В.Кольцова,
Ю.В.Никитин, В.Д.Спрингсон

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГЕОХРОНОЛОГИИ СУЛЬФИДНОГО ОРУДЕНЕНИЯ ПЕЧЕНГИ

Проблема возраста сульфидного медно-никелевого оруденения в месторождениях Печенги неразрывно связана с представлениями о генезисе этих месторождений. Наиболее ранние исследователи — Х.Вяюринен (Väyrynen, 1938) и В.К.Котульский (1948) совершенно определенно высказывались о магматическом генезисе медно-никелевых руд путем ликвации и соответственно об одинаковом возрасте оруденения и ультраосновных интрузий. В более позднее время исследования геологов ЛАГЕД АН СССР и Кол. ФАН СССР (Елисеев и др., 1961) показали, что в Печенгских месторождениях имеются два генетических типа сульфидных руд: 1) редко встречающиеся руды с первично мезостатически развивающейся (сидеронитовой) вкрапленностью, образовавшейся в автометаморфический этап из остаточных гидротермальных растворов, и 2) широко распространенные вторичные вкрапленные, жильные и метасоматические сульфидные руды, сформированные в тектонических зонах, в этап гидротермального метаморфизма, путем переотложения первично вкрапленных сульфидных руд, с одновременной хлоритизацией, оталькованием, тремолитизацией и карбонатизацией гипербазитов. Образование эпигенетических сульфидных руд и наложенные изменения происходили вслед за формированием дифференцированных интрузивных тел ультрабазитов, но источником энергии и растворов для таких изменений рассматривались сами интрузии.

Позднее исследования В.Г.Загороднего и др. (1964) показали, что тела ультрабазитов были деформированы при складчатости и претерпели региональный метаморфизм. В дополнение к этому А.А.Предовский (1970; Предовский и др., 1968) и А.А.Жангуров (1970) установили позднеметаморфический характер медно-никелевого оруденения, связанного с регрессивным этапом регионального метаморфизма, проявившегося в актинолитизации и хлоритизации, сопровождающих образование главной массы вкрапленных руд Печенги. Концепция Н.А.Елисеева и др. (1961) о связи никеленосных растворов с заключительными этапами становления интрузий оказалась неприменимой для месторождений Печенги, так как, по данным последних исследователей, происхождение гидротермальных растворов является метаморфическим, источником никеля служат силикаты ультраосновных интрузий, подвергающихся метаморфизму, а се-

ра мобилизуется из вмещающих осадочно-вулканогенных пород печенгской серии.

Г.И.Горбунов связывает сингенетическое оруденение с процессом становления массивов основных-ультраосновных пород, а эпигенетическое - с более поздними наложенными геологическими процессами - новыми проявлениями магматизма, метаморфизма, тектоники и т.д. (Горбунов, 1968; Горбунов и др., 1973).

Проведенное С.И.Турченко детальное изучение структурно-метаморфических соотношений ультраосновных интрузий и вмещающих пород продуктивной толщи печенгской серии с регионально-метаморфическими преобразованиями этих пород и медно-никелевым оруденением показало, что становление сульфидного медно-никелевого оруденения в месторождениях Печенги имеет еще более длительную и сложную историю. Метаморфические преобразования имели решающее значение в эволюции дифференцированных тел ультраосновных интрузий, вмещающего осадочно-вулканогенного комплекса и образования сульфидных медно-никелевых руд.

Наиболее ранним преобразованием тел ультрабазитов является автометаморфизм, который распознается по реликтам слабо измененных последующими метаморфическими событиями ультраосновных и основных пород и проявляется в амфиболизации пероксена, дезанортитизации плагиоклаза и образования сфена.

Последующие метаморфические преобразования ультраосновных и вмещающих пород относятся к регионально-метаморфическим и протекали в два этапа, различающиеся термодинамическим режимом. В первый этап, относящийся к метаморфизму погружения, во вмещающих осадочно-вулканогенных породах происходят изменения прогрессивного характера, а ультраосновные тела претерпевают регрессивный метаморфизм. Вулканогенно-осадочные породы при изменениях этого этапа претерпевают хлоритизацию, графитизацию и пиритизацию первичных диагенетических сульфидов, т.е. изменения, выражающиеся в уменьшении содержания воды. Одновременно на этом фоне в породах ультраосновного состава происходят серпентинизация и хлоритизация. Как видно по поведению петрогенных элементов (Жангуров, 1970), в ультраосновные породы привносится значительное количество воды из метаморфизируемых туфогенно-осадочных толщ. Вместе с тем, как отмечают в своей работе Н.А.Елисеев и др. (1961), во вмещающих породах и гипербазитах наряду с обычными минералами этого этапа (кварцем, хлоритом и амфиболом) присутствуют также пумпеллит и пренит. Таким образом, минеральные ассоциации ранней стадии отвечают *P-T* условиям метаморфизма пренит-пумпеллитовой фации, развивающейся, по Г.Винклеру (1969), в узком интервале температур от конца

ломонтит-пренитовой фации (350°C) до начала зеленосланцевой фации (400°C), которая знаменуется образованием актинолита и эпидота в гипербазитах.

Метаморфические преобразования этого этапа осуществлялись в условиях высокого окислительного потенциала (Предовский, 1970; Жангуров, 1970), что приводило к образованию магнетита в серпентинизированных гипербазитах и ассоциации пирита и магнетита в графитизированных туфогенно-осадочных породах. На поздней стадии метаморфизма погружения при переходе к зеленосланцевой фации режим сменился на более восстановительный, когда в ультрабазитах одновременно с актинолитизацией возникло бедное раннее вкрапленное сульфидное оруденение, состоящее из пирита, магнетита и никельсодержащего пирротина.

Второй этап регионального метаморфизма Печенгского комплекса пород характеризуется резкой сменой термодинамического режима, обусловленного сменой геотектонического режима среднепротерозойской подвижной зоны (Загородный и др., 1970; Глебовицкий и др., 1971). С этим этапом инверсии совпадает формирование горизонтальной метаморфической зональности в северо-западной части Кольского полуострова, которая захватывает северную часть Печенгской мульды, попадающей в зоны эпидот-амфиболитовой и высокотемпературной зеленосланцевой фации.

Вулканогенно-осадочные породы и гипербазиты месторождений Печенги метаморфизованы при региональном термодинамическом метаморфизме второго этапа в температурных условиях зеленосланцевой фации. Метаморфические изменения этого этапа происходят одновременно со складчатыми деформациями, сопровождающимися рассланцеванием вмещающих пород и серпентинизированных и хлоритизированных тел ультрабазитов. Возникновение кристаллизационной сланцеватости происходит вместе с новообразованием серицита и хлорита, перекристаллизацией и переотложением графита. Кроме того, в пиритсодержащих разновидностях пород происходит замещение пирита пирротинном, переотложение последнего по плоскостям сланцеватости и образование редких зерен халькопирита.

Совместно с регионально-метаморфическими преобразованиями вмещающих толщ происходят метаморфические изменения и в ультрабазитах. Эти изменения выражаются в образовании талька, куммингтонита, карбонатов, сфена, в перекристаллизации хлорита и возникновении обильной вкрапленности сульфидов - никелистого пирротина, халькопирита и мелких зерен пентландита. Все эти минералы, включая сульфиды, четко ориентированы по сланцеватости, развивающейся в телах ультрабазитов. Метаморфические изменения гипербазитов происходят

в тектонических зонах, где интенсивно проявлено расщепление, сопровождающееся резко выраженными обменными реакциями между веществом гипербазитов и окружающих пород. Именно в этих зонах происходят главнейшие метаморфические преобразования минералов и сопутствующие им обильный вынос воды, перераспределение петрогенных элементов, мобилизация серы и рудогенных элементов (Cu, Ni) из вмещающих пород и гипербазитов. Сопряженное с этим отложение ассоциации новообразованных метаморфических минералов с сульфидами железа, меди и никеля привело к образованию широко распространенных в месторождениях Печенги вкрапленных сульфидных медно-никелевых руд.

Наиболее поздними являются богатые жильные сульфидные медно-никелевые руды, относимые Н.А.Елисеевым и др. (1961) к оруденелым тектоническим брекчиям. Этот тип руд приурочен к пологим тектоническим зонам, имеющим субширотное простирание и располагающимся большей частью в контактах гипербазитов с вмещающими породами либо секущих эти тела вдоль простирания. Сплошные сульфидные руды из этих зон содержат обломки оруденелых туфогенно-осадочных пород и измененных метаморфическими процессами первого и второго этапов ультрабазитов, содержащих вкрапленное оруденение. Сульфидные руды этого типа в контактовых частях состоят из халькопирита и пирротина с мелкими редкими зернами пентландита, а центральные части сложены богатыми халькопирит-пентландитовыми рудами с пирротинном. Сульфиды в рудах находятся в тесной ассоциации с жильными минералами — кварцем, кальцитом, доломитом и хлоритом. В участках развития тектонических зон в ультрабазитах, несущих более раннее вкрапленное оруденение, наблюдаются интенсивная карбонатизация или хлоритизация, сопровождающиеся переотложением и перекристаллизацией сульфидов.

Подвижки вдоль тектонических зон, в том числе и оруденелых, происходили и в более позднее время, что приводило к образованию полосчатых текстур сплошных сульфидных руд, сети тонких кварц-хлорит-карбонатных жил, замещению пирротина магнетитом и перекристаллизации сульфидов, переотложению их по плоскостям вновь возникшего кливажа.

Таким образом, формирование сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги имело длительную и сложную историю, а сами руды по возрастным соотношениям разделяются на четыре группы: первые — наиболее ранние, бедные и незначительно распространенные первично магматические сидеритовые руды; вторые — широко распространенные вкрапленные руды, связанные со вторым этапом метаморфизма; третьи — богатые жильные и сплошные руды оруденелых тектонических

зон; четвертые – перекристаллизованные и переотложенные руды из участков, затронутых наиболее поздними движениями вдоль тектонических зон, в том числе ранее оруденелых.

Геолого–структурные и петрографо–минералогические данные устанавливают относительную последовательность наблюдаемых явлений; информацию об их абсолютных возрастных соотношениях дают радиологические материалы.

Известные изотопно–свинцовые и калий–аргоновые определения возраста сульфидного медно–никелевого оруденения, совпадающего с периодом становления ультраосновных интрузий и регионального метаморфизма (Виноградов и др., 1959; Полканов, Герлинг, 1961), занимают интервал 1900–1800 млн лет. Он характеризует кульминационный – инверсионный – этап регионального метаморфизма пород и руд Печенги. Этому возрасту отвечают широко распространенные в Печенгских месторождениях вкрапленные метаморфогенно–гидротермальные сульфидные медно–никелевые руды.

Полученные в последнее время рубидий–стронциевым изохронным (Горохов и др., 1971; Лобач–Жученко, и др., 1972) и калий–аргоновым (там же, 1972) методами более молодые датировки, равные 1620–1685 млн лет, документируют, вероятнее всего, завершающие этапы метаморфизма (локальный метаморфизм третьего этапа), сопровождающиеся наложенной сланцеватостью. Этот же возраст имеют, по-видимому, сплошные сульфидные руды.

Новейшие определения возраста поздних гидротермальных сульфидных руд, связанных с тектоническими зонами, произведенные К–Аr методом, показали, что наряду с датировками, близкими к ранее установленным (порядка 1600–1700 млн лет), существуют и более молодые. Так, пирротин из этих руд и участков переотложения в трещинах позднего кливажа, а также пирит из этих участков обладают гораздо более молодым радиологическим возрастом, вплоть до интервала 1100–850 млн лет (см. таблицу). Аналогичные цифры были получены и для различных разновидностей вмещающих пород – интенсивно измененных ультрабазитов, метадиабазов, туфоалевролитов, туфопесчаников и гидротермальных кварц–карбонат–хлоритовых жил.

Вновь полученные радиологические и геолого–петрологические факты свидетельствуют о том, что геологическая история комплекса пород и сульфидного медно–никелевого оруденения Печенги является более длительной, чем это представлялось ранее, и характеризуется рядом последовательных стадий и этапов, занимающих определенные хронологические интервалы. При этом наиболее поздние наложенные тектонические, дислокационно–метаморфические и гидротермальные рудообразующие процессы позднего этапа значительно оторваны во времени от ран-

Радиологический возраст пород и минералов
Печенгского рудного поля

№ анализа	Порода, минерал	Автор коллекции	K, %	$A_{\alpha}^{40}, \times 10^{-8}$ г/г	Возраст, $\times 10^6$ лет
3762	Диабаз*	С.Н.Суслова	0,095	0,960	1110 \pm 100
4583	Амфибол	О.А.Беляев	0,273	2,560	1035 \pm 70
4941	Метадиабаз*	В.А.Маслеников	0,195	1,520	900 \pm 70
4944	Серпентинизированный перидотит*	То же	0,045	0,530	1245 \pm 100
4949	Пирит из туфопесчаника	С.И.Турченко	0,072	0,520	845 \pm 100
4950	Пирротин из богатой руды Каулы	То же	0,009	0,069	910 \pm 100
4957	Пирротин из серой руды Каулы	" "	0,037	0,376	1110 \pm 115
4990	Ультрабазит, рудник „Семи-летка“	" "	0,189	1,330 - 1,400	825 \pm 60 860 \pm 65
5196	Алевролит*	В.А.Маслеников	7,20	67,90	1040 \pm 20
5197	Песчаник*	То же	4,41	50,50	1205 \pm 30
5198	Алевро-песчаник*	" "	4,44	44,20	1085 \pm 20
5134	Хлорит+мусковит из поздних рудных тел	С.И.Турченко	1,80	0,210	1212 \pm 200

* Валовые пробы

них этапов формирования рассматриваемого комплекса. В частности, переотложение сульфидов и перекристаллизация жильных сульфидных руд происходили на 800 млн лет позднее образования главных вкрапленных и сплошных руд Печенги, что дает основание предполагать развитие здесь явлений, что дает основание предполагать развитие здесь явлений рифейской.

(позднепротерозойской) активизации тектонических и метаморфических процессов.

Кроме Печенги, такие же молодые значения возраста получены по изотопно-свинцовым данным (Виноградов и др., 1959) для сфалерит-галенитовых рудных жил северного побережья Кольского полуострова (Севернее Печенги на том же меридиане). Эти жилы, по изотопным отношениям Pb^{207}/Pb^{206} и Pb^{208}/Pb^{206} , имеют возраст 940–1020 млн лет, залегая как в метаморфических породах фундамента, так и среди позднепротерозойских отложений полуострова Рыбачьего.

С этим значением совпадает возраст глауконита из осадочных пород полуостровов Рыбачьего и Среднего, равный, по K-Ar определениям, 820–1040 млн лет (Полканов, Герлинг, 1961; Полевая, Казаков, 1961; Беккер и др., 1970).

В юго-западной части Балтийского щита в последние годы выделена значительная по протяженности зона, характеризующаяся мощным проявлением метаморфических и магматических процессов, датируемых возрастом 1100–850 млн лет и получивших наименование „дальсандской эпохи регенерации“ (Лобач-Жученко и др., 1972). По своим геолого-геохронологическим особенностям эта эпоха имеет много общего с проявлениями гренавильского тектогенеза на Канадском щите.

Разрозненные аналогичные возрастные данные известны и в некоторых других пунктах Кольского полуострова. В частности, в свете вышеизложенного, большой интерес представляют изотопно-свинцовые определения для гнездовых и вкрапленных сульфидных медно-никелевых руд Мончегорского плутона (Виноградов и др., 1959), давшие возраст 1050–1160 млн лет. Совпадение его с возрастом активизации Печенгских месторождений выдвигает проблему общей оценки металлогенетического значения данной эпохи активизации или регенерации, проявленной на Балтийском щите.

Л и т е р а т у р а

- Беккер Ю.Р., Негруда В.З., Полевая Н.И. Возраст глауконитовых горизонтов и верхней границы гиперборей восточной части Балтийского щита. — ДАН СССР, 1970, т. 193, № 5, с. 1123–1126.
- Глебовицкий В.А., Другова Г.М., Московченко Н.И., Прияткина Л.А., Пушкарёв Ю.Д. Метаморфические комплексы и пояса восточной части Балтийского щита. — В кн.: Метаморфические пояса СССР, Л., 1971, с. 5–24.
- Горбунов Г.И. Геология и генезис сульфидных месторождений Печенги. М., 1968, 352 с.
- Горбунов Г.И., Яковлев Ю.И., Астафьев Ю.А., Гончаров Ю.В. Атлас текстур и структур сульфидных медно-никелевых руд Кольского полуострова. Л., 1973, 178 с.

- Горохов И.М., Кутявин Э.Н., Варшавская Э.С., Гольцман Ю.В., Крылов И.Н. Rb-Sr возраст филлитов печенгской серии (Кольский полуостров). - Тез. докл. XVII сессии Комиссии по опред. абс. возраста геол. форм. М., 1971, с.72-73.
- Елисеев Н.А., Горбунов Г.И., Елисеев Э.Н., Масленников В.А. и Уткин К.Н. Ультраосновные и основные интрузии Печенги, М.-Л., 1961, 357 с.
- Жангуров А.А. Особенности поведения петрогенных элементов в процессе преобразования гипербазитов Печенги. - В кн.: Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова, вып. 1. Апатиты, 1970, с. 198-205.
- Загородный В.Г., Мирская Д.Д., Суслова С.Н. Геологическое строение печенгской осадочно-вулканогенной серии. М.-Л., 1964, 208 с.
- Загородный В.Г., Беляев О.А., Петров В.П. Схема метаморфической зональности докембрия Кольского полуострова. - В кн.: Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова, вып. 1. Апатиты, 1970, с. 12-20.
- Котульский В.К. Современное состояние вопроса о генезисе медно-никелевых сульфидных месторождений. - Сов. геология, 1948, № 29, с. 3-27.
- Лобач-Жученко С.Б., Кратц К.О., Герлинг Э.К. и др. Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, 193 с.
- Полевая Н.И., Казаков Г.А. Возрастное расчленение и корреляция древних немых отложений по отношению Ar^{40}/K^{40} в глауконитах. - Тр. ЛАГЕД, 1961, вып. 12, с. 103-123.
- Полканов А.А., Герлинг Э.К. Геохронология и геологическая эволюция Балтийского щита и его складчатого обрамления. - Тр. ЛАГЕД, 1961, вып. 12, с. 7-103.
- Предовский А.А. Основные геохимические факторы формирования сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. - В кн.: Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова, вып. 1. Апатиты, 1970, с. 67-77.
- Предовский А.А., Жангуров А.А., Ильин Ю.И., Ахмедов А.М. Новые данные о закономерностях размещения и условиях формирования сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. - В кн.: Геологическое строение, развитие и рудоносность Кольского полуострова. Апатиты, 1968, с. 61-68.
- Väyrynen H. Petrologie des Nickelerfelds Kaulatunturi-Kammikivittunturi in Petsamo. - Bull. Commiss. Geol. Finlande, 1938, N 116, 108 p.

УРАН В ПОРОДАХ ДУНИТ-ГАРЦБУРГИТОВОЙ ФОРМАЦИИ И РАССЛОЕННЫХ ИНТРУЗИЙ

К настоящему времени существует относительно мало данных о концентрации урана в ультраосновных породах (Handbook, 1969). Совершенно не изучен характер распределения урана в породах дунит-гарцбургитовой формации. В то же время содержание урана в ультраосновных породах, являющихся крайними членами естественного ряда горных пород, важно для выяснения общей картины распределения этого элемента по различным типам пород в зависимости от их происхождения. Ввиду возможного присутствия ультраосновных пород в верхней мантии, данные о содержании в них радиоактивных элементов позволят оценить их вклад в общую генерацию тепла различными геосферами Земли. Все эти соображения и побудили нас выполнить настоящую работу.

Объектами исследования были выбраны породы дунит-гарцбургитовой формации Урала, Камчатки и породы расслоенных интрузий Мончегорского плутона и Алтае-Саянской области. Кроме интрузивных, изучались аналогичные породы метасоматического происхождения, а также гипербазиты, претерпевшие серпентинизацию или воздействие различных наложенных процессов. Наряду с гипербазитами исследовались основные породы габброидного состава.

Методика работы

Изучение содержания и распределения урана производилось методом осколкордиографии, общие принципы которого и описание приводятся в ряде работ (Fleischer, 1965; Комаров и др., 1967; Берзина и др., 1967). В этой работе радиографии на синтетической слюде были получены в процессе облучения пластинок породы и порошковых проб тепловыми нейтронами ядерного реактора ($(2-8) \cdot 10^{16}$ н/см²). После облучения из пластинок породы готовились петрографические шлифы, которые просматривались под микроскопом совместно с соответствующими радиографиями. Содержание урана определялось путем подсчета количества треков осколков индуцированного деления урана, зафиксированных на радиографии порошковой пробы, шлифа или отдельных минералов в шлифе. Количество урана в слюде-детекторе, материалах для шлифования и измельчения проб было ниже, чем в изучаемом материале, и не искажало получаемые результаты (Комаров и др., 1967). Эталонами служили стандарты

$DTS-1 - (3.71 \pm 0.18) \cdot 10^{-9}$ г/г и $BCR-1 - (1.73 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$ г/г (Flanagan, 1969). Погрешность измерения содержания урана для отдельных минералов определяется главным образом числом сосчитанных треков и оценивается для концентраций $n \cdot 10^{-10}$ г/г в 30%, для $n \cdot 10^{-9}$ г/г в 20% и для $n \cdot 10^{-8}$ г/г и выше - в 15%. Валовое содержание урана в породе измерялось в пределах изучаемой площади шлифа и полученные значения соответствуют составу и особенностям породы в данном участке. Погрешность в этом случае по результатам параллельных определений оценивается в 15%.

В минералах определялась концентрация равномерно рассеянного урана, возможно, изоморфно входящего в их структуру. С этой целью определение производилось только в чистых, неизмененных участках минералов. Определение содержания урана в минералах лишь в форме равномерного рассеяния вызвано тем, что уран в другой форме - по трещинам, участкам изменений может быть более позднего происхождения или же приурочен к минералам чисто пространственно, без особой связи с их химизмом и структурой. Последнее, однако, не вполне ясно и требует специальных исследований. Поэтому наибольший интерес представляет первичная концентрация урана в изоморфной форме. При сопоставлении данных о содержании равномерно рассеянного урана в минералах, полученных методом осколкордиографии с данными альфа-радиографии для аналогичных пород (Hamilton, 1959), нужно иметь в виду значительно большую - в тысячи раз - чувствительность первого метода, который дает возможность диагностировать по скоплениям треков такие мелкие урансодержащие участки, какие на альфа-радиографиях дают единичные треки, относимые к равномерно рассеянным. В силу этого данные осколкордиографии могут быть ниже и ближе к действительной концентрации урана в изоморфной форме. Следует отметить, что равномерно рассеянные треки, строго говоря, еще не свидетельствуют об изоморфном вхождении урана в минерал. Поэтому измеренное по ним содержание является максимально возможным содержанием урана в этой форме.

Основная часть приводимых данных о содержании урана в породах получена для петрографических шлифов, т.е. представляет собой точечные определения. Для сравнения некоторые образцы весом около 0,5 кг, на которых выполнены такие определения, превращены в порошковые пробы и также радиографически проанализированы на валовое содержание урана. Как видно из данных табл. 1, содержание, определенное по радиографии шлифа, в одних случаях относительно близко к данным порошковых проб, в других - значительно отличается. Это обусловлено негомогенностью распределения урана в изучаемых породах. Тем

Т а б л и ц а 1

Содержание урана, измеренное по радиографиям
порошковой пробы и шлифа

№ образца	Район	Порода	Уран, $\times 10^{-9}$ г/г		
			порош- ковая проба	шлиф	
07-а	Мончегорский плу- тон	Габбро-норит	43	31	
010		Оливинит актиноли- тизированный	22	25	
60	Патынская интру- зия	Габбро	22	21	
64		Оливиновое габбро	16	16	
62-1		Габбро	27	13	
69-1		Габбро	44	30	
3068-а	Камчатка	Гарцбургит	0.4	0.5	
4045-б		Дунит	0.6	0.9	
5011-б		Дунит	1.4	7.0	
3057-а		Гарцбургит	0.4	1.5	
4183-г		Андезит	170	140	
108-2		Урал, Кемпирсай	Серпентинит	6.3	7.6
108-10			Дунит	0.9	0.9
108-17	Дунит оталькованный		22	7.4	

не менее представляется разумным использование усредненных данных ряда точечных определений для оценки концентрации урана в различных типах пород (табл. 2), так как такие определения сделаны в участках с контролируемым петрографическим составом без каких-либо наложенных процессов, локальное проявление которых обычно не всегда можно заметить в из-мельчаемом материале валовых проб.

Обсуждение результатов

Расслоенные интрузии основного состава рассматривают как самостоятельный тип интрузивных ассоциаций, для которых выделяется два типа дифференциации - „бушвельдский” и „скаергардский” (Михайлов и Шарков, 1973). Первый характерен для ультраосновных-основных никеленосных интрузий, второй для

Т а б л и ц а 2

Содержание урана в основных и ультраосновных породах ($\cdot 10^{-9}$ г/г)

Порода	„Альпинотипные“ интрузии		Расслоенные интрузии		Метасоматиты (Полярный Урал)
	Камчатка	Урал, Кемпир- сай	Мончегорский плутон	Саяны	
Дуниты, оливиниты	$\frac{2.2(5)}{0.5 - 4.5}$	-	$\frac{3.1(5)}{1.4 - 4.6}$	-	$\frac{1.7(4)}{0.9 - 2.1}$
Перидотиты	$\frac{1.6(10)}{0.5-4.2}$	-	$\frac{9.2(7)}{1.5-12.0}$	-	$\frac{4.7(4)}{1.9-8.3}$
Пироксениты	1.0, 1.1, 1.8*	-	7.5, 18.0*	-	$\frac{1.6(5)}{0.7-3.3}$
Серпентиниты	$\frac{3.5(11)}{0.9-6.0}$	$\frac{2.5(12)}{0.7-7.8}$	-	-	2.7, 3.0*
Оливиновое габбро, габбро, габбро-нориты, троктолиты	6.5, 19*	-	21, 31, 31*	$\frac{28(15)}{5.7-75}$	-
Анортозиты	-	-	23*	3.8, 6.6, 7.9*	-

Примечание. Над чертой - среднее содержание, в скобках - число проб, под чертой - пределы колебаний; звездочкой отмечены содержания в единичных анализах.

существенно основных с титано-магнетитовой минерализацией. Полагают, что исходной магмой расслоенных интрузий является базальтовая с вариациями от толеитового до щелочного состава.

Расслоенные интрузии Алтае-Саянской области - Патынская, Булкинская и Кизирская, образцы из которых изучались, относятся к габбро-сиенитовой магматической формации (Орлов, 1963) или „скаергардскому“ типу дифференциации. Породы всех массивов обладают сходным химизмом известково-щелочного ряда и повышенным содержанием натрия (Богатиков, 1966). Содержание урана в исследованных габбро, определенное по радиографиям шлифов, составляет в среднем $28 \cdot 10^{-9}$ г/г (табл. 2). Намечается тенденция к увеличению содержания урана в габбро более кислого состава, судя по номеру плагиоклаза. Так, например, в Булкинской интрузии габбро с плагиоклазом № 73 содержит около $10 \cdot 10^{-9}$ г/г урана, а с № 38 - до $55 \cdot 10^{-9}$ г/г.

Полученные данные о содержании урана в габбро из упомянутых выше интрузий на порядок ниже, чем данные для этих же массивов, полученные люминесцентным методом (Осипов, Журавлев, 1972). В связи с этим кроме определения урана по радиографиям шлифов были сделаны также определения по радиографиям порошковых проб габбро, изготовленных из образцов весом около 0,5 кг, т.е. в более представительном материале. Среднее значение для 9 проб составило $30,6 \cdot 10^{-9}$ г/г, что близко к средней величине, определенной по радиографиям шлифов (табл. 2).

В трех изученных образцах анортозитов содержание урана оказалось ниже, чем в габбро, составляя в среднем $6,1 \cdot 10^{-9}$ г/г. По наблюдениям П.Гендерсона (Henderson et al., 1971), содержание урана в породах расслоенных интрузий может быть значительно меньше в тех случаях, когда осевшие кристаллы продолжают расти, заполняя свободные промежутки, за счет вышележащего расплава, т.е. в результате аккумуляционного роста. При этом из расплава вне слоя кристаллов заимствуются минералообразующие элементы и оттесняются в него элементы примеси. Возможно, именно такой процесс привел к обеднению ураном анортозитов и некоторых габбро.

Эффузивные аналоги габбро-сиенитовой формации близки к трахибазальтам. Содержание урана в последних находится в пределах $(500-900) \cdot 10^{-9}$ г/г (Handbook, 1969). Если исходная магма изученных интрузий имела такое содержание, то налицо резкое обеднение ураном кристаллизующихся из нее габброидов, к тому же незначительно дифференцированных по петрогенным элементам в отношении этой магмы. Остальной уран или часть его, по-видимому, скапливается в рудно-апатитовых шшировых и слоистых выделениях в габброидах, где этот элемент приурочен к аккумуляционному апатиту, описанному

Т а б л и ц а 3

Содержание урана в минералах ультраосновных и основных пород ($\cdot 10^{-9}$, г/г)

Район	№ образца	Порода	Оливин	Ромбический пироксен	Моноклинный пироксен	Плагиоклаз	Другие минералы	Порода в целом
Камчатка	4197	Дунит	0.2	0.5	-	-	-	1.3
	4008	То же	0.3	0.8	-	-	Бастит - 3.7	0.5
	4216	Гарцбургит	0.3	1.4	-	-	Бастит - 2.2	1.4
	3056-е	То же	0.4	0.3	-	-	-	2.4
	3057-а	" "	0.4	0.3	-	-	-	1.6
	4184-б	Лерцолит	-	-	0.6	-	-	1.1
	4045-б	Бронзитит	-	0.6	-	-	-	1.1
	5020-в	Диаллагит	-	-	0.3	-	-	1.8
	М-з	Габбро	-	-	-	0.5	-	6.5
	1001	Оливиновое габбро	2.7	-	1.0	0.7	-	19
Полярный Урал	30-62	Перидотит	0.6	2.3	-	-	-	2.7
	110-66	Гарцбургит	0.7	1.9	-	-	-	8.3
	57-62	Верлит	0.7	1.1	1.6	-	-	5.8
	49-66	Бронзитит	-	0.1	-	-	-	0.7
	49-62	Вебстерит	-	0.9	1.8	-	-	1.7
Мончегорский плутон	499-д	Дунит	0.4	-	-	-	Шпинель - 0.9	3.4
	P-498	Гарцбургит	0.2	0.3	-	-	-	1.5
	02	Гарцбургит	0.3	0.4	-	-	-	73

01-а	Бронзит	0.6	0.7	-	-	Сфен - 700-17000	7.5
08	Габбро-норит	0.5	1.0	1.1	0.5	Апатит - 75000 Биотит - 1.1	31
07	То же	-	-	74	0.3	Апатит - 3700 Биотит - 0.7 Апатит - 14000 Сфен - 12000	31
64	Оливиновое габбро	1.8	-	21	0.7	Апатит - 14000	16
521	Троктолит	0.9	-	-	0.8	Апатит - 23000 Ильменит - 900	28
57-1	Габбро	-	-	23	0.6	-	18
59	То же	-	-	24	0.8	-	12
69-1	"	-	-	42	1.3	Апатит 10000	24
513-6	"	-	-	32	0.4	-	18

Саяны

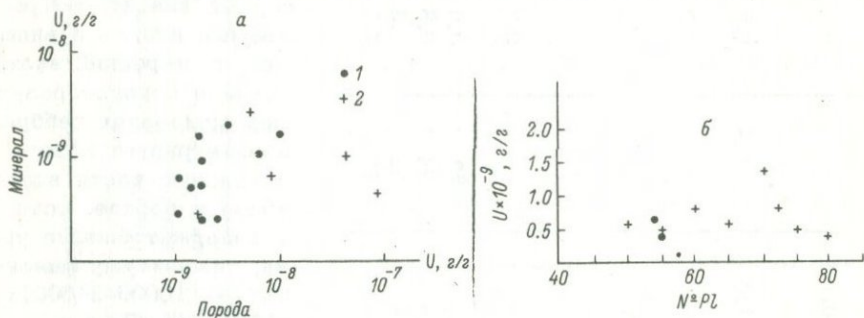
А.П.Лебедевым и О.Е. Богатиковым (1970). Так, содержание урана в обр. 591 с 6% аккумуляционного апатита из Кизирского массива составило $250 \cdot 10^{-9}$ г/г. Концентрация урана в таком апатите, измеренная в 33 зернах, варьировала в пределах $(2200-6700) \cdot 10^{-9}$ г/г. В то же время акцессорный апатит, встречаемый иногда в виде мелких и редких включений в породообразующих минералах габбро, концентрирует незначительную часть всего урана в породе, хотя и содержит больше урана, чем аккумуляционный - $(10000-24000) \cdot 10^{-9}$ г/г. Другие акцессорные минералы типа циркона или сфена в шлифах не наблюдаются.

Концентрация урана в габброидах изученных массивов на порядок меньше, чем в габбро расслоенной Скаергардской интрузии - $210 \cdot 10^{-9}$ г/г - и ближе к содержанию урана в габбро расслоенной интрузии Рам - $55 \cdot 10^{-9}$ г/г (Henderson et al., 1971).

В отношении Патинского, Кизирского и других массивов существует предположе-

ние, что уже на раннемагматической стадии, т.е. в период внедрения в верхние горизонты земной коры, от исходной магмы в результате ликвации обособились рудные и летучие компоненты (Богатиков, 1966). По-видимому, в результате именно этого процесса изученные габброиды обеднены ураном и в значительной мере аксессуарными минералами, а обогащены ими рудно-апатитовые выделения.

Что касается породообразующих минералов, то количество урана, находящегося в них, в возможно изоморфной форме, очень мало в оливине и плагиоклазе (табл. 3). При этом содержание урана в минералах не зависит от содержания его в породе (см. рисунок, а, б). В плагиоклазе количество равномерно рассеянного урана также не зависит от состава плагиоклаза (б). Все



Отсутствие зависимости между содержанием урана в ромбическом пироксене и породе (а) и между составом плагиоклаза и содержанием в нем урана (б).

1 - дунит-гарцбургитовая формация; 2 - расслоенные интрузии.

это говорит о том, что даже такое небольшое количество урана в породообразующих минералах является скорее неструктурной примесью, чем изоморфной.

Совсем иная концентрация урана обнаружена в титан-авгите. В этом пироксене содержание урана превышает в 1.5–2 раза содержание урана в породе в целом, т.е. около половины всего урана находится в авгите (табл. 4). Во всех изученных породообразующих минералах расслоенных интрузий и „альпийно-типных” лишь в титан-авгите отмечено относительно повышенное содержание равномерно рассеянного урана. По-видимому, большая изоморфная емкость этого минерала в отношении элементов-примесей по сравнению, например, с диопсидом распространяется также и на уран.

Т а б л и ц а . 4

Распределение урана в ультраосновных и основных породах

Район	№ образца	Порода	Содержание в породе, $\times 10^{-9}$ г/г	Доля от общего содержания U в породе, %						
				оливин	ромбический пироксен	моноклиновый пироксен	плагиоклаз	породообразующие минералы в сумме	трещины, дефекты и т.п.	акцессорные минералы
Патынский массив	57-1	Габбро	18	-	-	48.1	1.9	50.1	42.1	7.8
	64	Оливиновое габбро	16	1.8	-	36.4	2.3	40.6	49.9	9.5
	69-1	Габбро	24	-	-	63.2	2.4	65.6	4.6	29.8
Кизирский массив	521	Троктолит	28	0.8	-	-	2.8	3.6	37.9	58.5
Мончегорский плутон	08	Оливиновое габбро	31	0.06	1.2	0.8	0.5	2.6	39.3	58.1
	499-д	Дунит	3.4	12.2	-	-	-	13.1	67.9	19.0
	7-9-3	Лерцолит	8.8	1.7	2.2	1.0	-	4.9	83.6	11.5
Камчатка	1001-1	Оливиновое габбро	19	1.8	-	3.9	1.4	7.1	62.4	30.5
	5020-в	Пироксенит	1.8	-	-	18.3	-	18.3	81.7	0
	3056-е	Гарцбургит	2.4	11.0	4.2	-	-	15.2	84.8	0

Примечание. Доля урана, приуроченного к трещинам и другим дефектам, найдена как разность между валовым содержанием и долей, приходящейся на породообразующие и акцессорные минералы; в обр. 499-д присутствует шпинель, в которой находится 0.9% от общего содержания урана в породе.

Мончегорский расслоенный плутон сложен породами, возникшими в результате гравитационно-кристаллизационной дифференциации основной магмы, заполнившей магматическую камеру. В разрезе эти породы меняются по составу и времени кристаллизации от оливинсодержащих пород к безоливиновым. Отмечается, что сам магматический очаг, давший магму плутону, эволюционировал тем же путем гравитационной дифференциации и в том же направлении от основных магм к более кислым, в результате чего в Мончегорском районе наблюдается ряд магматических циклов (Козлов и др., 1967). Часть оливинитов плутона представлена ксенолитами более раннего происхождения. В массиве также встречаются дайки диабазов более поздних циклов.

Содержание урана в породах плутона изучалось нами ранее (Комаров и Сквородкин, 1969). В табл. 2 приводятся новые данные, полученные по радиографиям шлифов. Концентрация урана увеличивается по мере увеличения кислотности пород от оливинитов ($3,1 \cdot 10^{-9}$ г/г) до габбро ($29 \cdot 10^{-9}$ г/г) за счет накопления урана в расплаве, остающемся по мере кристаллизации безурановых порообразующих минералов. Диабазовые дайки, относимые к конечной фазе становления плутона, содержат $(500-870) \cdot 10^{-9}$ г/г урана.

Порообразующие минералы концентрируют лишь незначительную часть урана от общего содержания в породе (табл. 3, 4). Лишь в образце габбро-норита (табл. 3, обр. 07) моноклинный пироксен, наполненный закономерно ориентированными иголочками рутила, содержит урана больше, чем порода в целом. Характерно, что количество урана увеличивается в участках пироксена, обогащенных рутилом. Можно предполагать, что уран изоморфно вошел в пироксен наряду с другими элементами-примесями и в частности титаном, избыток которого при понижении температуры в результате распада твердого раствора обособился в самостоятельном минерале. В большей степени включение примесей происходило при более высокой температуре на ранней стадии кристаллизации, о чем свидетельствует обогащенность рутилом центральных частей кристаллов этого пироксена.

Основная часть урана в перидотитах и пироксенитах, по видимому, связана с захватом исходного расплава в межзерновые промежутки, где на радиографиях фиксируется повышенное содержание урана и иногда наблюдаются акцессорные минералы - сфен, ильменит, апатит. Содержание урана в апатите колеблется в больших пределах - $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-8}$ г/г, причем, как правило, почти бесцветные зерна содержат значительно больше урана, чем окрашенные в коричнево-сиреневый цвет. Большие вариации в содержании урана наблюдаются в сфене и ильмените. Как уже отмечалось ранее, в породах Мончегорского

плутона и Главного хребта Монче-тундры повышенное содержание урана связывается с заключительными стадиями формирования горных пород, автометаморфизмом и особенно наложенными процессами. Такие изменения, как карбонатизация, хлоритизация и актинолитизация в тектонических нарушениях, также приводят к повышению содержания урана. Из двух изученных образцов сульфидных руд прожилковая не отличалась по содержанию урана от вмещающих перидотитов, а вкрапленная была обогащена ураном, концентрирующимся в агрегате хлорита, актинолита и карбоната ($58 \cdot 10^{-9}$ г/г).

Гипербазитовые интрузии дунит-гарцбургитовой формации Камчатки (Камчатский мыс, Кроновецкое озеро, п-ов Кроноцкий) являются звеньями огромного гипербазитового пояса, обрамляющего западную часть Тихого океана. Интрузии, сложенные дунитами и гарцбургитами, секутся дайками диаллагитов и вебстеритов (Луцкина, 1966). В экзоконтактах даек дуниты и гарцбургиты метасоматически преобразованы в перцолиты и верлиты. Дуниты и гарцбургиты содержат мало урана - $(1.6-2.2) \cdot 10^{-9}$ г/г (табл. 2). Это обусловлено низкой концентрацией урана в породообразующих минералах и почти полным отсутствием акцессорных урансодержащих минералов. В двух образцах габбро, взятых из тел, ассоциирующих с массивами гипербазитов, содержание урана составило $(6-19) \cdot 10^{-9}$ г/г.

Наиболее характерными метасоматическими изменениями гипербазитов Камчатки являются серпентинизация, пироксенизация и лиственизация. Самым распространенным видом изменения является серпентинизация, самым незначительным по своим масштабам - пироксенизация. Оба этих процесса не приводят к заметному увеличению содержания урана в породах (табл. 2). Лиственизация является самым поздним процессом и приводит к глубоким изменениям преобразуемых пород. Зоны лиственизации приурочены к тектоническим нарушениям, следующим вдоль контактов гипербазитовых тел с вмещающими породами. Лиственииты и листвениитоподобные породы рассматриваются как самостоятельные гидротермальные образования, не связанные со становлением гипербазитовых тел. В процессе лиственизации наблюдается значительный привнос урана - до $170 \cdot 10^{-9}$ г/г, главным концентратором которого является эпидот с содержанием $(11\ 000-17\ 000) \cdot 10^{-9}$ г/г урана. Слегка повышенное иногда содержание урана в серпентинитах, возможно, связано с их незначительной лиственизацией. Содержание урана в хромитовых рудах такое же, как и во вмещающих породах: $(2.1-3.3) \cdot 10^{-9}$ г/г.

Породы Полярного Урала относятся к габбро-перидотитовой формации. В них проявлены наложенные метасоматические процессы, в результате которых по первичным дунитам и гарцбургитам возникли пироксениты (Морковкина, 1962). Реже наблюдает-

ся амфиболизация и фельдшпатизация первичных пород, а также оливинитизация серпентинитов. Результаты изучения 15 образцов всех разновидностей пород показывают, что перечисленные процессы не приводят к заметному изменению содержания урана. Так, среднее содержание в первичных породах равно 2.7×10^{-9} г/г, в измененных $2.6 \cdot 10^{-9}$ г/г. В связи с этим маловероятно, что наложенные процессы вызваны влиянием гранитоидной интрузии, как полагает Мюрковкина (1962). Магма такой интрузии в тысячу раз богаче ураном, чем рассматриваемые гипербазиты, и ее влияние в виде метаморфизующих растворов неизбежно привело бы к значительному повышению концентрации урана в гипербазитах, чего фактически не наблюдается. Не исключено, что упоминаемые процессы генетически связаны с заключительной стадией формирования гипербазитов и являются скорее авто-, чем аллометаморфическими, так как, вероятно, любой источник гидротермальных растворов в земной коре богаче ураном, чем гипербазиты.

Серпентиниты Кемпирсайского плутона (Ю.Урал), возникшие в результате автотаморфического изменения пород дунит-гацбургитовой формации, содержат в среднем $2.5 \cdot 10^{-9}$ г/г урана, что близко к серпентинитам Камчатки (табл. 2). Содержание урана, изученное по скважине в интервале 290-990 м, нигде не превышает $8 \cdot 10^{-9}$ г/г, т.е. в вертикальном более чем полукilометровом разрезе породы относительно бедны ураном. Некоторое повышение концентрации до $7.8 \cdot 10^{-9}$ г/г может быть обусловлено перераспределением урана в результате наложенных процессов или автотаморфизма. Об этом также свидетельствует оталькование, наблюдающееся в одном из таких образцов. Содержание урана в двух образцах хромитовой руды составило $(2.4-11.5) \cdot 10^{-9}$ г/г.

Подводя итог выполненным исследованиям, можно резюмировать следующее.

В породах дунит-гацбургитовой формации не наблюдались акцессорные минералы, могущие концентрировать уран в изоморфной форме. В основных и некоторых ультраосновных породах расщеленных интрузий часть урана (8-60%) входит в акцессорные минералы, находящиеся там в небольших количествах. Если же обратиться к кислым породам, то акцессории, непременно присутствующие в них, содержат уже значительную часть всего урана (Таусон, 1961).

Породообразующие минералы изученных в данной работе гипербазитов обычно не содержат значительного количества урана в виде изоморфной примеси, несмотря на присутствие в ряде минералов кальция, к которому уран относительно близок по размерам иона. Исключение составляет лишь титан-авгит. То, что породообразующие минералы, как правило, не концент-

ируют уран в изоморфной форме, является, по-видимому, общей закономерностью для пород земной коры, так как об этом свидетельствуют также и исследования кислых пород высокочувствительным методом осколкорациографии (Комаров и др., 1967; Берзина и др., 1973).

В изученных ультраосновных и основных породах, кроме содержащих титан-авгит, большая часть урана является неструктурной примесью, рассеянной как в породообразующих минералах, так и между ними.

В рассмотренных здесь расслоенных интрузиях процесс кристаллизационной дифференциации приводит к интенсивной дифференциации урана, выраженной в сильном обеднении этим элементом пород первых этапов кристаллизации. Можно предположить, что очень низкое содержание урана в породах дунит-гарцбургитовой формации также обусловлено кристаллизационной дифференциацией. Косвенным подтверждением этому служит представление о внедрении гипербазитовых интрузий в виде „каши“ уже сформировавшихся кристаллов (Bowen, Tuttle, 1949). Обычно полагают, что образование таких гипербазитов происходит в верхней мантии Земли. Обращает на себя внимание высокая стерильность в отношении урана гипербазитовых интрузий, существующих среди значительно более богатых ураном пород земной коры. Видимо, именно внедрение в полутвердом состоянии, а не в виде жидкой активной высокотемпературной магмы, предохраняет гипербазиты от контаминации вмещающим материалом. По этой же причине источником растворов, вызывающих серпентинизацию больших объемов гипербазитов, также вряд ли являются вмещающие породы. В противном случае следовало бы ожидать заметный привнос урана. Серпентинизацию, а иногда метасоматические процессы типа оливинитизации и пироксенитизации с этой точки зрения следует рассматривать как аутометасоматические.

Авторы приносят свою искреннюю благодарность Н.В.Луцкиной, В.Н.Москалевой, В.Ф.Морковкиной и Д.М.Орлову за предоставление материала для данных исследований.

Л и т е р а т у р а

- Берзина И.Г., Берман И.Б., Гурвич М.Ю., Флеров Г.Н., Шимелевич Ю.С. Определение концентрации урана и его пространственного распределения в минералах и горных породах. — Атомная энергия, 1967, т. 23, вып. 6, с. 520.
- Берзина И.Г., Елисеева О.П., Попенко Д.П. Закономерность распределения урана в интрузивных породах С.Казахстана. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1973, № 7, с. 16.
- Богатиков О.А. Петрология и металлогения габбро-сиенитовых комплексов Алтае-Саянской области. М., 1966.

- Козлов Е.К., Юдин Б.А., Докучаева В.С. Основной и ультраосновной комплексы Монче-Волчьих-Лосевых тундр. Л., 1967.
- Комаров А.Н., Сковородкин Н.В. Исследование содержания и распределения урана в ультраосновных и основных породах методом регистрации треков осколков индуцированного деления урана. - *Геохимия*, 1969, № 2, с. 170.
- Комаров А.Н., Шуколюков Ю.А., Сковородкин Н.В. Исследование содержания и распределения урана в некоторых горных породах и минералах методом нейтронной активации с регистрацией треков осколков деления. - *Геохимия*, 1967, № 7, с. 763.
- Луцкина Н.В., Желубовский Ю.С. Магматизм Курило-Восточно-Камчатской геосинклинальной области. - В кн.: *Геологическое строение северо-западной части Тихоокеанского подвижного пояса*. М., 1966, с. 337.
- Лебедев А.П., Богатиков О.А. Апатит в некоторых основных интрузивах Сибири. - В кн.: *Минералы базитов в связи с вопросами петрогенезиса*. М., 1970, с. 170.
- Михайлов Н.П., Шарков Е.В. Петрология и металлогения формаций расслоенных интрузий основных и ультраосновных пород. - В кн.: *Петрология и металлогения базитов*. М., 1973, с. 53.
- Морковкина В.Ф. Метасоматические преобразования гипербазитов Полярного Урала. - В кн.: *Основные породы и проблемы их генезиса*. М., 1962, с. 130 (Тр. ИГЕМ, вып. 77).
- Орлов Д.М. Булкинская псевдостратифицированная интрузия габбро-анортозитов (Западный Саян) - Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., 1963, т. 92, с. 17.
- Осипов Д.К., Журавлев Р.С. Геохимия урана и тория в магматических породах Кузнецкого Алатау. - В кн.: *Уран и торий в магматических и метаморфических породах центральной части Алтае-Саянской складчатой области*. М., 1972, с. 21.
- Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., 1961.
- Bowen N.L., Tuttle O.F. The system $MgO-SiO_2-H_2O$. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1949, v. 60, N 3, p. 439.
- Flanagan F.J. U.S. Geological survey standarts - II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, v. 33, N 1, p. 81-120.
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. Solid state track detectors: applications to nuclear science and geophysics. - *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, 1965, v. 15, p. 1.
- Hamilton E. The uranium content of the differentiated Skaergaard intrusion. - *Gronland. Geol. Undersogelse*, 1959, N 22, p. 1-34.
- Handbook of geochemistry. Ed. Whedepoul. Springer-Verlag, 1969.
- Henderson P., Mackinnon A. and Gale N.H. The distribution of uranium in some basic igneous cumulates and its petrological significance. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, v. 35, N 9, p. 917-925.

ПОВЕДЕНИЕ Rb и Sr ПРИ ПРОЦЕССАХ
ВЫВЕТРИВАНИЯ ГРАНИТОВ
(НА ПРИМЕРЕ ПРЕДЪЯТУЛИЙСКОЙ КОРЫ
ВЫВЕТРИВАНИЯ КАРЕЛИИ)

Широкое применение Rb-Sr метода определения возраста пород вызвало необходимость проведения геохимических исследований, выясняющих особенности миграции Rb и Sr при различных геологических процессах. Наименее изучены в этом отношении процессы выветривания, продукты которых широко распространены среди докембрийских образований. Материалы, использованные в настоящей статье, получены при изучении древней - предьятулийской - коры выветривания, развитой в основании ятулийского терригенного комплекса ряда районов Карелии и описанной в работах Л.Я.Харитоновой, М.А.Гиляровой, К.О.Кратца, В.А.Соколова и др. Большинство публикаций посвящено геолого-литологической характеристике и распространности кор, вопросам их возраста (Негруца В.З., 1963; Харитонов, 1966; Негруца Т.Ф., 1967; Соколов и др., 1970). Лишь некоторые работы касаются геохимических проблем, причем в большинстве случаев рассматривается поведение породообразующих элементов (Корякин, 1966, 1970; Негруца Т.Ф., 1971).

Количественные определения содержания Rb и Sr выполнены рентгеноспектральным методом на двухканальном спектрометре VRA-2. Для возбуждения вторичной флюоресценции использовалась трубка с W-анодом, в качестве кристалла-анализатора применялся LiF. Измерения проводились при напряжении на рентгеновской трубке 40-50 кВ, анодном токе 40-50 мА, пороге дискриминации 50-55 В, напряжении на сцинтилляционном счетчике около 1 кВ. Время измерения интенсивности линий K_{α} , Rb и Sr составляло 10-20 сек. Количество набираемых импульсов за это время было не меньше 10⁴. Методика измерений (метод стандарта-фона) существенно не отличалась от рассмотренной ранее (Крылов, Горохов, 1972; Крылов, 1974). Иной была подготовка проб к анализу. В настоящей работе тонко растертый порошок анализируемой пробы прессовался в таблетку по методу Норриша и Чэппела (Norrish, Chappel, 1967).

Воспроизводимость полученных результатов характеризуется коэффициентом вариации около 5%, правильность, оцениваемая сходимостью с результатами метода изотопного разбавления, не хуже 10%.

Основными объектами геохимического опробования послужили естественные обнажения на Каличьих островах Сегозера и района оз. Ватулма (Карельская АССР).

На островах восточной части Каличьего архипелага (оз. Сегозеро) профиль выветривания наиболее полный и хорошо изучен (Корякин, 1966, 1971; Соколов и др., 1970). Для детального опробования нами был выбран участок северо-западной части о. Чапаншари. Отбор проб проведен равномерно по пяти условно выбранным уровням (I-V), наиболее представительно характеризующим профиль коры от наименее измененных гранитов до кварцево-серицитовых сланцев. Каждый из уровней охарактеризован 7-10 частными пробами.

Особенности профиля о. Чапаншари следующие. Минимально измененные граниты (I), принимаемые нами за исходные породы, состоят из кварца - 35-40%, плагиоклаза (альбит-олигоклаз) - 45-60%, биотита - 3-7%, редких зерен микроклина. Основные акцессорные минералы - циркон, апатит, сфен. Незначительные вторичные изменения выражены в хлоритизации биотита, часто с выделением гидроокислов железа по спайности, и в частичной пелитизации и серицитизации плагиоклаза около двойниковых швов и в краевых частях кристаллов. Породы II и III уровней - это практически те же граниты, но с прогрессивно возрастающей степенью вторичных изменений. Биотит второго уровня хлоритизирован почти полностью, иногда с образованием сагениита. В III уровне хлорит обесцвечивается и замещается в свою очередь такими минералами, как эпидот, карбонат, сфен, серицит, мусковит, кварц. Плагиоклаз также претерпевает усиливающиеся вверх по разрезу изменения - пелитизацию и серицитизацию. Так, если в породах II уровня центральные части зерен довольно чистые и границы таблиц плагиоклазов отчетливые, то в породах III уровня просматриваются в шлифах лишь скелетообразные остатки кристаллов (их контуры). Кварц является наиболее устойчивым к выветриванию породообразующим минералом. Тем не менее в породах III уровня наблюдается отчетливая коррозия краевых частей зерен, но только в участках соприкосновения с серицитовой массой. Иногда наблюдается проникновение последней внутрь кварцевых зерен по микротрещинкам. Благодаря ненарушенному расположению зерен кварца и реликтов плагиоклаза, имеющих первичные ограничения, в породах II и III уровней сохраняется отчетливая, типично гранитная структура. IV уровень характеризуется полным замещением плагиоклаза серицитовой (иногда с долей карбоната) массой. Реликтовые ограничения кристаллов плагиоклаза не различаются. Никаких неизмененных породообразующих минералов первичного гранита не сохраняется. В тонкочешуйчатой серицитовой массе отмечаются реликты значительно корродированных зерен кварца. Многие его зерна расчленены слюистой массой на мелкие фрагменты. Наблюдаются мозаичные агрегаты новообразованного кварца, образующие нередко с реликтами первич-

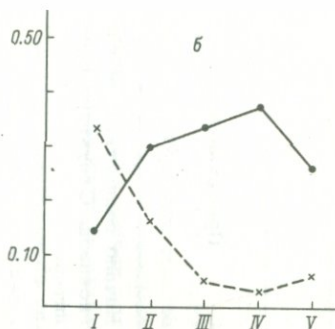
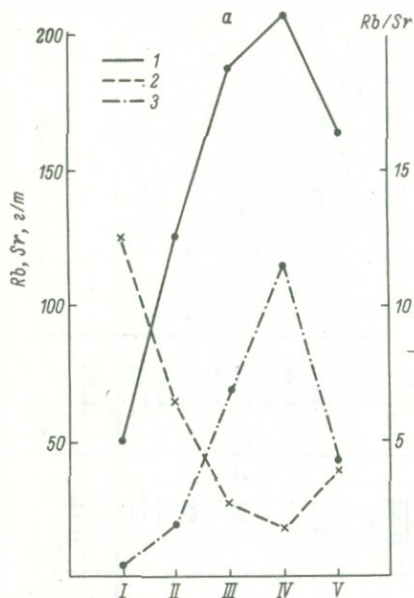


Рис. 1. Поведение Rb и Sr при процессах выветривания в гранитоидах о. Чапаншари.

а - содержания, в г/т; б - абсолютные массы, в мг/см³; 1 - Rb, 2 - Sr, 3 - Rb/Sr (I-V - уровни опробования).

ного своеобразные агрегаты эллипсоидно-удлиненно-веретеновидной формы. Первичная гранитная структура практически полностью исчезает, сохраняясь лишь в отдельных редких и незначительных по площади реликтовых участках. Это уже не граниты, а кварц-серицитовая порода, которая выше по разрезу, приобретающая сланцеватость, становится типичным кварцево-серицитовым сланцем. Кварцево-серицитовые сланцы (V уровень) являются верхней наблюдаемой частью профиля выветривания. Это тонкозернистая порода кварц-серицитового состава с редкими реликтами корродированных по периферии кварцевых зерен и их фрагментами и веретеновидными кварцевыми агрегатами, подобными агрегатам IV уровня. Кварцевые агрегаты и фрагменты зерен часто сгруппированы в линзовидно-удлиненные образования с длинными осями, расположенными параллельно слабо выраженной (а участками явной) сланцеватости. Нередко такие образования имеют линзовидно-послойное распределение в породе. Электронномикроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями (Корякин, 1970, 1971) в этих породах обнаружен каолинит.

Выше по разрезу кварцево-серицитовые породы перекрываются существенно карбонатными породами, относимыми к образованиям типа „Каличе“ (Корякин, 1967; Соколов и др., 1970).

Т а б л и ц а 1

Содержание Rb и Sr в породах профиля коры химического выветривания гранитоидов о. Чапаншари

Уровни опробования	Порода	№ пробы	Расчитанный объемный вес, г/см ³	Rb, г/т	Sr, г/т	Rb/Sr	Примечание
I	Незначительно измененный гранит	2051e	2.65	89	145	0.61	Начало серицитизации плагиоклаза. Структура гранитная
		2051з		42	119	0.35	
		2051и		36(52)	140(135)	0.26	
		2051к		52	137	0.38	
		2051л		42	111	0.38	
		1837б		65	100	0.65	
II	Значительно измененные граниты	Среднее	-	$\frac{51}{0.14}$	$\frac{126}{0.33}$	0.41	Плагиоклаз серицитизирован по двойниковым швам и краевым частям. Центральные части зерен затронуты серицитизацией незначительно. Структура гранитная
		2051ж	2.40	69	72	0.96	
		2051а		103	105	0.98	
		2051		108(114)	77(60)	1.40	
		2051e		156	56	2.78	
		2051г		147	58	2.54	
		2050ш		138	48	2.88	
		2050щ		135	56	2.41	
		2050э		109	96	1.41	
		2050ч		146	40	3.65	
		Среднее		-	$\frac{124}{0.30}$	$\frac{67}{0.16}$	

III	Значительно измененные гранитоиды	2050я	2.00	209	30	6.97	Плагиоклаз изменен полностью. Контуры зерен сохраняются. Редкие реликты гранитной структуры. Зерна кварца слабо корродированы с поверхности
		2050ю		205	28	7.32	
		2050ф		199	24	8.29	
		2050х		170	30	5.67	
		2050ц		160	29	5.55	
		2050т		150(166)	39(18)	3.55	
		2050п		187	20	9.35	
2051д	184	25	7.36				
IV	Очень сильно измененные граниты (кварцево-слюдистая порода)	Среднее	-	$\frac{163}{0.33}$	$\frac{25}{0.05}$	6.96	Не сохранены зоны контуров зерен плагиоклаза. Кварцевые зерна корродированы. Некоторые из них расчленены; фрагменты. Есть агрегаты новообразованного кварца. Гранитная структура практически отсутствует
		1837г	1.80	221	17	12.70	
		2050у		214	18	11.89	
		2050н		199	14	14.21	
		2050о		206	19	10.84	
		2050ж		200	20	10.00	
2050с	211	19		11.10			
V	Очень сильно измененные граниты (кварцево-слюдистые сланцы)	Среднее	-	$\frac{208}{0.37}$	$\frac{18}{0.03}$	11.56	Реликты корродированных зерен кварца (часто переориентированные). Мозаичные агрегаты новообразованного кварца. Структура сланцеватая
		2050с	1.55	159	42	3.79	
		2050з		167	37	4.51	
		2050к		154(163)	48(20)	3.21	
		2050л		150	32	4.69	
		2050м		165	34	4.85	
2050р	186	40		4.65			
Среднее	-	$\frac{164}{0.26}$	$\frac{39}{0.06}$	4.20			

Примечание. В скобках значения содержаний Rb и Sr в свежих (современных) корках выветривания этих же пород; под чертой - абсолютные массы (в мг/см³).

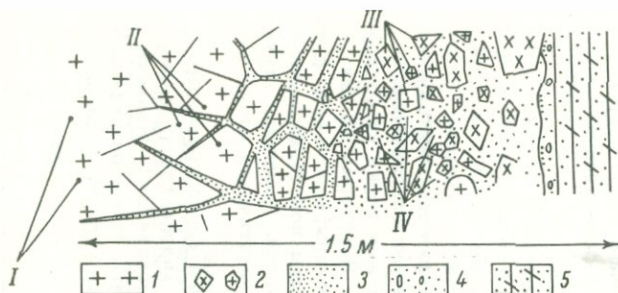


Рис. 3. Характер коры дзюптыльского выветривания гранитов. Зарисовка части обнажения. Северо-западный берег оз. Ватулма.

1 - гранит; 2 - фрагменты гранита и обломки; 3 - цемент трещин и пустот между фрагментами гранита (постепенное разуплотнение точек соответствует увеличению количества окатанного материала в древес); 4 - грубообломочный метапесчаник; 5 - кварцит; I-IV - принципиальное местонахождение уровней опробования (пояснения в тексте).

Результаты количественных измерений Rb и Sr в породах профиля (табл. 1, рис. 1,а) показывают четкую закономерность в поведении этих элементов. В процессе выветривания при переходе от неизмененных гранитов к кварц-серицитовый породе количество Sr уменьшается, а Rb увеличивается. Соответственно увеличивается и величина Rb-Sr отношения.

Для более объективной оценки масштабов миграции элементов содержания были пересчитаны на абсолютные массы по формуле Б.М.Михайлова (Лисицина, 1966): $N = 10^{-2} \cdot A \cdot \gamma$, где N - концентрация элемента в данном образце (абсолютная масса) в мг/см³; A - содержание элемента в весовых процентах; γ - объемный вес породы.

Необходимо учитывать плотность пород, так как при интенсивном выветривании из исходной породы выносятся большое количество вещества. При этом значительно уменьшается объемный вес породы - от 2,8-3,0 до 1,2-1,3 г/см³ и соответственно возрастает пористость, а каркас породы (ее объем) остается практически неизменным. Учитывая изменения объемных весов породы, можно сопоставить количества абсолютных масс вещества, приходящихся на единицу объема породы. График, характеризующий поведение Rb и Sr (рис. 1,б) в профиле выветривания гранитов с учетом постоянства объемов пород, показывает, что характер поведения элементов сохраняется.

На рис.2(см.вкладку) представлено распределение Rb и Sr в изо-

линиях содержаний по опробованному участку о. Чапаншари. В пределах I-III уровней (соответствующих зоне дезинтеграции, начала выщелачивания профилей кор выветривания) изолинии субпараллельны и характеризуют равномерность миграции элементов и параллельны поверхности древнего выравнивания. В пределах III-V уровней конфигурация линий более сложная, что отражает менее равномерный процесс миграции элементов в верхних, более разуплотненных зонах.

Вторым районом наших исследований выбран район оз. Ватулма-оз, Косое. В этом районе в отличие от первого в ходе древних гипергенных изменений пород преобладали процессы физического выветривания (Николаев, 1957; Соколов и др., 1970). Участок детального опробования расположен на юго-западном побережье оз. Ватулма. Основанием профиля (рис. 3) являются слабоизмененные серые плагиомикроклиновые гранитоиды (I уровень).

Породообразующие минералы - кварц, плагиоклаз, микроклин, биотит; акцессорные - циркон, апатит, (гранат?). Вторичные изменения выражены слабо и заключаются в умеренной серицитизации полевых шпатов (главным образом по периферии зерен) и хлоритизации биотита с выделением по спайности рудной пыли рутила, сфена и гидроокислов железа. Структура гранита массивная, участками бластокатакластическая. Вверх по разрезу прогрессивно увеличивается трещиноватость гранитов, трещины постепенно становятся открытыми, порода расчленяется на блоки. Промежутки между отдельными блоками и трещины заполнены продуктами разрушения этих же пород (дресва гранитов). Постепенно блоки уменьшаются в размерах, появляются слабо округленные фрагменты и обломки. Цементирующая масса представлена плохо сортированным метапесчаником, в самом верхнем горизонте, где обломков практически нет, это - слюдястый карбонатно-кварцевый сланец.

Породы II уровня - максимально трещиноватые граниты, III - граниты из блоков и плохо окатанных обломков, IV - цемент. Вторичные изменения гранитов II и III уровней практически не отличаются от изменений I. Обращает лишь внимание некоторое увеличение в породах II уровня чистого микроклина.

В породах разных уровней содержания Rb и Sr (табл. 2, рис. 4) показывают, что в этом профиле, как и в рассмотренном ранее, количество Sr в ходе процесса выветривания уменьшается. Содержание Rb в породах всех опробованных уровней остается постоянным. Анализировался и цементирующий материал элювиальной брекчии, образующейся при выветривании гранитов. По петрографо-литологическим особенностям различают три его разновидности: 1) метапесчаник с карбонатно-слюдястым цементом; обломочный материал, в количестве око-

Содержание Rb и Sr в породах профиля коры выветривания гранитов района оз. Ватулма

Уровни опробова- ния	Порода	№ пробы	Рассчитан- ный объем- ный вес, г/см ³	Rb, г/т	Sr, г/т	Rb/Sr	Примечание
I	Незначительно из- мененный плагио- гранит	2030	2.70	150	158	0.98	Слабая серицитизация пла- гиоклаза. Реликты хлори- тизированного биотита
		2031		160	140	1.15	
2032		144		182	0.79		
2033		132		189	0.70		
2034		142		166	0.86		
	Среднее			<u>147</u> 0.40	<u>168</u> 0.45	0.89	
II	Плагиогранит дез- интегрированный	2021	2.65	114	150	0.76	Серицитизация плагиокла- зов по двойниковым швам и краевым частям. Биотит замещен хлоритом практи- чески полностью
		2022		165	154	1.07	
2023		146		142	1.03		
2024		173		113	1.53		
2027		147		140	0.99		
2028		135		138	0.98		
	Среднее			<u>147</u> 0.39	<u>140</u> 0.37	1.06	
III	Плагиогранит дез- интегрированный	9г	2.65	144	141	1.02	Пробы отобраны из блоков и обломков гранитного элювия (элювиальная брек- чия). Слабая серицитизация плагиоклаза. Реликты био- тита
		10г		154	130	1.18	
11г		149		111	1.34		
12г		123		127	0.97		
13г		162		88	1.84		
14г		159		95	1.63		
		Среднее				<u>144</u> 0.39	

IV	Кварциты. Цемент элювиальной брек- чии (элювий)	18г	2.80	152	115	1.32	Метапесчаник с карбонатно- слюдистым цементом (слю- дистая масса >> карбонат); 80% Qu + (Pl + Mi), 20% - цемент	
		19г		140	153	0.92		
		Среднее			<u>148</u> 0.39	<u>108</u> 0.28		1.28
		9		114	167	0.68		
		11		99	99	1.00		
	12	82	87	0.94				
	15	82	61	1.34				
	19	129	134	0.96				
		Среднее			<u>101</u> 0.28	<u>108</u> 0.30	0.98	
		10	64	166	0.39	Метапесчаник со слюдисто- карбонатным цементом (слюдистая масса < карбо- нат); 88-90% Qu + (Pl + + Mi), 10-12% - цемент		
16	81	135	0.60					
17	64	143	0.45					
	Среднее			<u>70</u> 0.20	<u>148</u> 0.41	0.48		
	13	160	36	4.44	Метапесчаник со слюдистым цементом; 65-75% Qu + +(Pl + Mi), 35-25% сло- дистой массы			
14	166	18	9.22					
18	124	48	2.58					
20	130	45	2.89					
	Среднее			<u>145</u> 0.39	<u>37</u> 0.10	4.78		
	Среднее для элю- вия в целом	-	2.70	<u>108</u> 0.30	<u>95</u> 0.26	2.08	-	

Примечание. Под чертой - абсолютные массы (мг/см³).

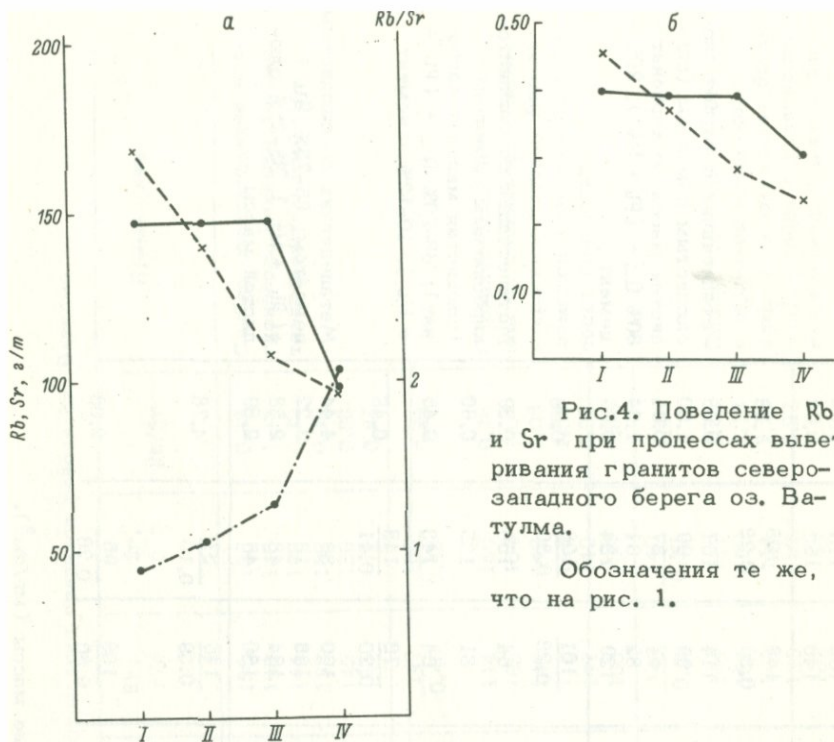


Рис.4. Поведение Rb и Sr при процессах выветривания гранитов северо-западного берега оз. Ватулма.

Обозначения те же, что на рис. 1.

ло 80%, состоит из кварца и редких зерен полевых шпатов, цемент (пелитовая часть) составляет 20%; слюистой массы больше, чем карбонатной; 2) метапесчаник со слюисто-карбонатным цементом: обломочного материала (главным образом кварц) - 85-90%, цемент составляет около 10% объема, карбонат преобладает над слюистой массой; 3) метапесчаник со слюистым цементом: обломочного материала (кварц и редкие зерна полевых шпатов) 65-75%, цемента - около 25-30%, он представлен исключительно слюистой массой. По-видимому, породы первой группы - это переотложенная дресва с карбонатизированной пелитовой частью, второй - те же продукты, но значительно перемытые в процессе переотложения (почти отсутствует пелитовая часть), третьей - минимально перемытые (пелитовая часть сохранилась практически полностью). Данные табл. 2 показывают, что содержание Rb в цементе элювиальной брекчии меньше, чем в гранитах и продуктах их выветривания, тогда как содержание Sr ближе к содержаниям в породах II и III уровней.

Аналогичные данные о поведении Rb и Sr в коях вывет-

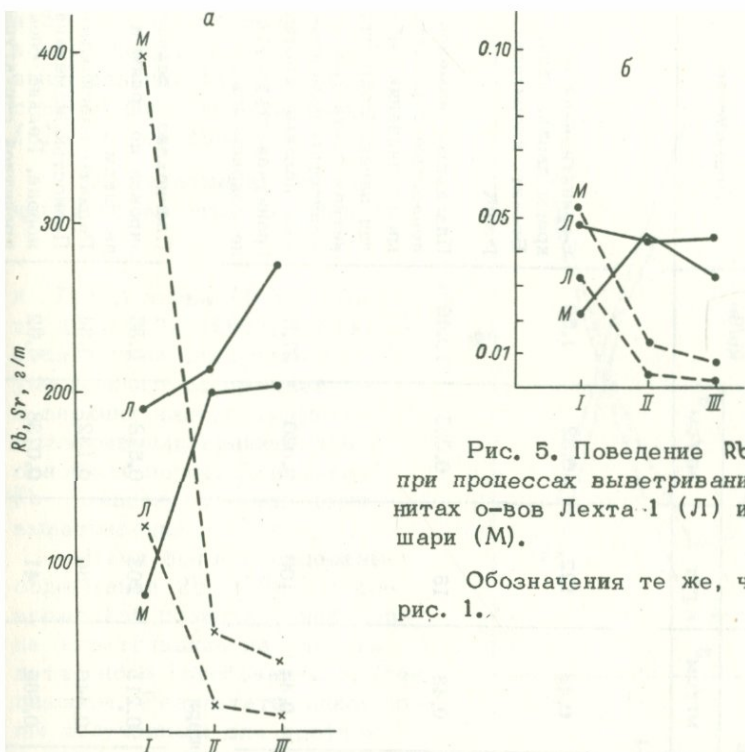


Рис. 5. Поведение Rb и Sr при процессах выветривания в гранитах о-вов Лехта-1 (Л) и Мурдошари (М).

Обозначения те же, что на рис. 1.

ривания получены еще для двух участков, расположенных на островах Лехта-1 и Мурдошари оз. Сегозеро (табл. 3, рис. 5). Геологическая обстановка на них в целом подобна обстановке о. Чапаншари и отличается меньшей полнотой профилей за счет интенсивного размыва верхних зон, реликты которых сохранились в виде маломощных останцов.

Таким образом, для всех изученных разрезов характерно уменьшение количеств Sr в ходе процесса выветривания. Поведение Rb неоднозначно. В одних случаях его количество возрастает (Чапаншари), в других – не меняется (р-н Ватулма), а иногда (Мурдошари) намечается тенденция к уменьшению. Количество Rb также меньше в материале, цементирующем блоки выветрелых гранитов по сравнению с гранитами (см. рис.4). Во всех случаях значение Rb/Sr увеличивается, что указывает на повсеместное относительное обогащение образующихся пород Rb по сравнению со Sr.

Сравнение особенностей геохимии Rb и Sr в докембрийских и фанерозойских корах выветривания показывает, что характер миграции этих элементов был сходен. По данным Гуцаки

Т а б л и ц а 3

Содержание Rb и Sr в породах профилей кор выветривания
гранитоидов о-вов Лехта-1 и Мурдошари

Уровни опробова- ния	Порода	Объем. вес, г/см ³	Rb		Sr		Rb/Sr	Примечание
			г/т	мг/см ³	г/т	мг/см ³		
Лехта-1								
I	Незначительно измененный гранит	2.60	190	0.48	122	0.32	1.50	Серицитизация по краям двойн. швов. Биотит хлоритизируется
II	Значительно измененный гранит	2.00	214	0.43	16	0.030	13.40	Плагиоклаз изменен полностью с реликтами ограничений таблиц зерен. Сохр. гранитная структура
III	Кварц-полевошпатовая порода	1.60	275	0.44	100	0.020	27.5	Полностью измененные полевые шпаты. Гранитная структура не сохранилась
Мурдошари								
I	Незначительно измененные граниты	2.60	81	0.211	203	0.528	0.35	Плагиоклаз серицитизирован по краям и дв. швам
II	Измененный гранит	2.20	200	0.440	60	0.132	3.34	Реликты плагиоклаза
III	Кварц-полевошпатовая порода	1.80	203	0.365	41	0.0738	5.62	Полностью измененная порода. Редкие следы гранитной структуры

Рис. 6. Содержание Rb и Sr в свежих образцах (а) пород профиля коры древнего выветривания (а) и корках современного выветривания (б) этих же образцов.

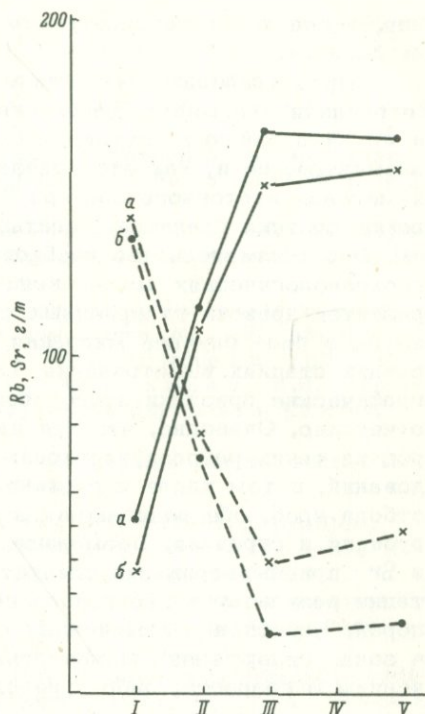
О. Чапаншари. Обозначения те же, что на рис. 1.

и Гудошникова (1965), Дэша (Dasch, 1969), наблюдается четкая тенденция к уменьшению содержаний Sr в верхних частях профилей выветривания гранитоидов и основных пород. Поведение Rb зависит от типа коры выветривания.

Нами были определены содержания Rb и Sr в современной поверхностной корке выветривания на участке детального опробования о. Чапаншари. Результаты аналогичны полученным для профиля в целом, но с соответственно меньшими значениями для Sr и несколько большими для Rb (табл. 1, рис. 6), т.е. в современных условиях выветривания наблюдается та же тенденция поведения Rb, Sr и изменения значений Rb/Sr.

Уменьшение содержаний Sr в ходе выветривания естественно связывать с разрушением плагиоклазов, которые наряду с калиевым полевым шпатом являются в гранитах главными концентраторами Sr. Поскольку калиевый полевой шпат при выветривании является более устойчивым минералом, чем плагиоклаз, очевидно, что уменьшение количества Sr будет более значительным в случае выветривания гранитов, не содержащих калиевого полевого шпата.

Увеличение количества Rb, по-видимому, следует связывать с образованием слюдястых минералов, в частности серицита. Реймером (Reimer, 1971) рассмотрена также возможность адсорбции Rb глинистыми минералами, которые образуются при разрушении полевых шпатов. Из этого следует, что процессы химического выветривания в большей степени способствуют накоплению Rb, чем процессы физического выветривания.



ния, тогда как характер миграции Sr от типа выветривания не зависит.

Представленные материалы показывают, что процессы выветривания оказывают существенное влияние на поведение Rb и Sr . Это влияние сказывается не только на фракционировании элементов, но и, как это показано Дэшем (Dasch, 1969), на изменении изотопного состава Sr , особенно в случае выветривания древних гранитов, богатых стронцием и бедных рубидием. Это обстоятельство необходимо учитывать при проведении геохронологических исследований $Rb-Sr$ методом в областях развития древних гипергенных процессов. Как было отмечено выше, в ряде случаев миграция элементов начинается на самых ранних стадиях выветривания, когда морфологические и петрографические признаки этого процесса выражены недостаточно отчетливо. Очевидно, что при датировании кристаллических пород из таких районов необходимо проведение комплексных исследований, в том числе и геохимических, с целью правильного отбора проб, обеспечивающих замкнутость системы в отношении рубидия и стронция. Возможное влияние перераспределения Rb и Sr при выветривании следует учитывать также при интерпретации результатов геохронологического изучения осадочных пород. Недооценка отмеченных особенностей геохимии Rb и Sr в зонах гипергенеза может привести либо к ошибочным заключениям о возрасте, либо к невозможности его определения.

Л и т е р а т у р а

- Гуцаки В.А., Гудошников В.В. Поведение микроэлементов в коре выветривания Орского Зауралья. - В кн.: Вопросы геологии Южного Урала и Поволжья, вып. 2, часть 1. Саратов, 1965, с. 3-34.
- Корьякин А.С. Опыт изучения метаморфизованных докембрийских кор континентального выветривания на примере Центральной Карелии. - ДАН СССР, 1966, т. 166, № 1, с. 175-179.
- Корьякин А.С. Некоторые итоги изучения протерозойских кор выветривания Карелии. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 9, с. 100-109.
- Корьякин А.С. О признаках первично-элювиального генезиса некоторых метаморфических пород. - В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 3, М., 1971, с. 80-98.
- Кратц К.О. Геология карелид Карелии. - Тр. ЛАГД АН СССР, 1963, вып. 16, с. 209.
- Крылов И.Н. Применение рентгеноспектрального метода для определения рубидия и стронция в горных породах. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., 1974, с. 207-214.
- Крылов И.Н., Горохов И.М. Опыт применения рентгеноспектрального метода в $Rb-Sr$ геохронологии. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. Тезисы, М., 1972, с. 32-33.

- Л и с и ц и н а Н.А. К методике геохимического изучения кор выветривания. - Литология и полезные ископаемые, 1966, № 1, с. 3-18.
- Н е г р у ц а Т.Ф. Геологическое строение карелид юго-западного крыла Лехтинского синклиория. - Вестн. ЛГУ, 1967, вып. 3, № 18, с. 103-115.
- Н е г р у ц а Т.Ф. Докембрийские коры выветривания в карельских образованиях северо-восточной Карелии. - Вестн. ЛГУ, 1971, № 24, с. 57-64.
- Н е г р у ц а В.З. Опыт фациального изучения протерозойских (ятулийских) отложений Центральной Карелии. - Сов. геология, 1963, № 7, с. 52-76.
- Н и к о л а е в В.А. Методическое руководство по геологическому картированию метаморфических комплексов. М., 1957, 451 с.
- С о к о л о в В.А., Г а л д о б и н а Л.П., Р ы л е е в А.В., С а ц у к Ю.И., С в е т о в А.Т., Х е й с к а н е н К.И. Геология, литология и палеогеография ятулия Центральной Карелии. Петрозаводск, 1970, 365 с.
- Х а р и т о н о в Л.Я. Структура и стратиграфия карелид восточной части Балтийского шита. М., 359 с.
- D a s c h E.J. Strontium isotopes in weathering profiles, deepsea sediments, and sedimentary rocks. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, v. 33, N 12, p. 1521-1552.
- N o r r i s h K., C h a p p e l l B.W. X-ray fluorescence spectrography. - In: *Physical Methods in Determinative Mineralogy*. London, 1967, p. 161-214.
- R e i m e r T. Strontium depletion in early precambrian sediments. - *Neues Jahrb. Mineral*, 1971, N 12, p. 527-541.

УДК 621.039.85

Метод двойного изотопного разбавления, I. Теоретические основы. Мельников Н.Н., Горохов И.М. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с. 7-27.

Результаты масс-спектрометрического изотопного анализа твердых образцов отягощены систематическими погрешностями, вызываемыми дискриминацией масс (ДМ). Величину ДМ можно учесть, положив ее пропорциональной разности масс изотопов, составляющих отношение. При количественном изотопном анализе это осуществляется с помощью метода двойного изотопного разбавления.

Если в анализируемом элементе не известно заранее ни одно из изотопных отношений, для учета ДМ необходимо измерение содержаний не менее четырех изотопов как в анализируемом элементе, так и в смеси его с изотопным индикатором. При наличии двух известных изотопных отношений в образце для учета ДМ достаточно анализа смеси образца с индикатором.

Для успешной работы метода важно правильно выбрать изотопный состав индикатора и отношение смешивания его с образцом. Определение изотопного состава индикатора может быть также выполнено методом двойного изотопного разбавления. Библиография - 19 назв., рис. - 5.

УДК 621.039.1 661.39

Нейтронно-индукционный ксеноновый метод определения возраста минералов. Шуклолков Ю.А., Ашкинадзе Г.Ш., Комаров А.Н. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с. 28-46.

Предлагается метод определения возраста минералов (t) по соотношению ксенона спонтанного (Xe_S) и ксенона, индуцированного нейтронами в ядерном реакторе (Xe_{nr}), не требующий определения концентраций U и Xe в минерале. Поток нейтронов определили с помощью детекторов треков осколков деления (синтетического флогопита): $\Phi = (0.801 \pm 0.059) \cdot 10^{16}$ н/см². Возраст двух настуранов палеозойского возраста 309 ± 27 и 236 ± 30 млн лет, Xe_S/Xe_{nr} соответственно 0.529 ± 0.004 и 0.382 ± 0.028 . Возраст двух докембрийских уранинитов оказался меньше действительного (1950 млн лет): 1392 ± 120 и 771 ± 65 млн лет, Xe_S/Xe_{nr} соответственно 3.07 ± 0.03 и 1.61 ± 0.02 .

При ступенчатом отжиге в диапазоне 200-1400°C наблюдается фракционирование Xe_S и Xe_{nr} . Действительный возраст минералов, утративших часть радиогенных газов, может быть рассчитан по соотношению Xe_S/Xe_{nr} в высокотемпературных фракциях. Библиография - 12 назв., рис. - 6, табл. 8.

Измерение изотопного состава кальция. Герлинг Э.К., Левченков О.А., Овчинникова Г.В. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с. 47-59.

При масс-спектрометрическом анализе изотопного состава кальция наблюдается изменение изотопных отношений как во времени, так и от температуры ленточки-испарителя. Изотопные отношения, зарегистрированные в начальные моменты испарения молекул соединения кальция или нейтральных атомов кальция, нормализуются к общепринятым значениям изотопных отношений делением на соответствующие коэффициенты фракционирования.

Нормализованные изотопные отношения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ из слюд докембрийских образований Кольского полуострова отличаются от $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$ в стандарте, так как Ca^{40} в пробах представляет сумму обычного кальция и радиогенного кальция, образующегося в результате β -распада ядер K^{40} . Обогащение радиогенным кальцием в слюдах составило (в %): в биотитах - 5.4 и 7.4, в лепидолите - 11.4 и в мусковите - 13.7. Библ. - 14 назв., рис. 2, табл. - 5.

Аппаратура для определения микроколичеств Ar методом изотопного разбавления. Ашкинадзе Г.Ш., Гороховский Б.М., Друбейской Е.Р., Спринцсон В.Д., Толстихин И.Н. В кн.: развитие и применение ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с. 60-77.

Дано описание и основные эксплуатационные характеристики комплекса аппаратуры для анализа микроколичеств аргона методом изотопного разбавления с использованием в качестве индикатора Ar^{39} . Выделение аргона из образцов горных пород и минералов осуществляется плавлением током высокой частоты. В вакуумной аппаратуре использованы цельностеклянные индиевые затворы. Изотопный анализ производится на масс-спектрометре МИ-1305, работающем в квазистатическом режиме. Для поглощения активных газов в камеру масс-спектрометра введен геттерный титановый насос. Дана полная вакуумная схема модернизированного масс-спектрометра. Погрешность определения количества аргона составляет $\pm 1.5\%$ при доверительном интервале 0.95. Библ. - 3 назв., рис. - 12, табл. - 3.

Изотопы легких благородных газов в метеоритах, Земле и атмосфере. I. Первичные Ne, Ne и Ar в метеоритах. Толстихин И.Н., Хабарин Л.В. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с. 78-102.

На основании детального анализа современных данных о распространенности благородных газов и их изотопов в метеоритах делается вы-

вод о едином источнике первичных гелия и неона. Отношение (He^4/Ne^{20})_{перв} во всех космических объектах примерно постоянно (при изменении концентрации изотопов на 5 порядков) и может быть принято равным 500. Показано, что углистые хондриты являются единственным петрологическим типом метеоритов, который может обеспечить наблюдаемые в атмосфере Земли количества нерадиогенных изотопов. Сделаны оценки возможных содержаний первичных благородных газов, в том числе гелия, в веществе Земли. Рассмотрен вопрос об изотопном составе первичного гелия в углистых хондритах; отношение (He^3/He^4)_{перв} = $3 \cdot 10^{-4}$ представляется наиболее близким к истинному. Библ. - 74 назв., рис. - 9, табл. - 4. •

УДК 550.42

Изотопы легких благородных газов в метеоритах, Земле и атмосфере.
II. Простейшая модель процесса дегазации Земли. Толстихин И.Н., Хабарин Л.В., Азбель И.Я. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с.103-121.

Рассмотрена количественная модель дегазации Земли, описывающая следующие события: во время своего образования Земля имела начальные концентрации первичных изотопов благородных газов и радиоактивных элементов; в это же время началось накопление радиогенных изотопов; с течением времени газы терялись веществом Земли и переходили в состав атмосферы; изотопы He^4 и He^3 непрерывно покидали атмосферу, диссипуя в космическое пространство, с разными скоростями диссипации; кроме того, в атмосфере непрерывно образуется He^3 .

Сравнение рассчитанных величин с наиболее надежными наблюдениями показало, что в недрах Земли мог сохраниться первичный гелий, захваченный нашей планетой в период ее аккреции. Современный поток первичного He^4 в атмосферу оценивается в $1.7 \cdot 10^5$ ат/см²сек., а He^3 соответственно - в 50 ат/см²сек. Вклад выделяющегося при дегазации He^3 , по-видимому, на порядок превышает вклад всех других источников этого изотопа в атмосфере. Это обстоятельство позволяет получить баланс изотопов гелия в атмосфере на основе одного только термального механизма диссипации. Библ. - 46 назв., рис. - 3, табл. - 2.

УДК 661.939

О распределении избыточного аргона в минералах основных и ультраосновных пород (Мончегорский плутон и массив габбро-норитов-лабрадоритов Монче-Чуна-Волчьих тундр). Морозова И.М., Спрингсон В.Д., Шуркина Л.К. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с. 122-152.

В работе рассматриваются основные закономерности распределения избыточных количеств Ar^{40} в породах, минералах и внутри их кристалли-

ческой структуры. Для изучения распределения избыточного аргона в кристаллической решетке применяется метод динамического отжига.

Представленные экспериментальные данные обсуждаются с точки зрения реальности K/Ar значений возраста и генезиса аргона. Библ. - 22 назв., рис. - 14, табл. - 9.

УДК 550.42:546.293.02

Избыточный аргон в газовой-жидких включениях из минералов и горных пород. П р а с о л о в Э.М. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд.-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с.153-176.

В статье приводятся обобщенные данные о содержаниях радиогенного аргона, воздушного аргона и гелия в газовой-жидких включениях из минералов и горных пород. Медианное значение для распределения радиогенного аргона составляет $5 \cdot 10^{-7}$ см³/г; в большинстве случаев аргон был захвачен во включениях из минералообразующей среды вместе с другими газами.

В некоторых случаях производится оценка парциального давления аргона в минералообразующей среде. Сообщаются сведения о детальном изучении аргона (и гелия) из включений в молодых лавах, докембрийских кварцах, древнейших ультраосновных породах, бериллах; высказываются предположения о происхождении избыточного радиогенного аргона в этих объектах. Библ. - 39 назв., рис. - 4, табл. - 7.

УДК 550.93:552.16

Геохронологическое изучение полиметаморфического комплекса пород кольской серии. Горохов И.М., Крылов И.Н., Байкова В.С., Лобач-Жученко С.Б., Кольцова Т.В., Кутявин Э.П., Варшавская Э.С. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд.-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с.177-192.

Возраст метаморфических и плутонических пород кольской серии определен $Rb-Sr$ и $K-Ar$ методами в районах ст. Кицы и нижнего течения р. Печенги. Использованы константы распада: Rb^{87} : $\lambda = 1,39 \cdot 10^{-11}$ лет⁻¹; K^{40} : $\lambda_{\beta} = 5,57 \cdot 10^{-11}$ лет⁻¹, $\lambda_{\beta} = 4,72 \cdot 10^{-10}$ лет⁻¹.

Возраст 2660 млн лет, полученный $Rb-Sr$ изохронным методом по породам в целом для глиноземистых гнейсов района ст. Кицы, интерпретируется как время метаморфизма гранулитовой фации. $K-Ar$ возраст плагиоклазов из плагиогнейсов не противоречит этому выводу, тогда как значения, полученные для амфиболов, возможно, показывают присутствие избыточного Ar^{40} .

Возраст 2150 млн лет, вычисленный $Rb-Sr$ изохронным методом по породам в целом для пегматоидных гранитов, близок, по-видимому, к одному из этапов метаморфизма амфиболитовой фации. Время последнего этапа метаморфизма в районе нижнего течения р. Печенги, происхо-

дившего в условиях эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций, определяется K-Ar методом по биотитам и плагиоклазам как 1590-1830 млн лет. В то же время для района ст. Кицы K-Ar возраст биотитов свидетельствует об отсутствии процессов метаморфизма в это время. Библ. - 17 назв., рис. - 5, табл. - 4.

УДК 550.93

Сравнительное изучение возраста гранитоидов по сосуществующим минералам K-Ar методом. Кольцова Т.В., Мандуйлова М.М., Мурина Г.А., Гладкова Е.К., Шуркина Л.К. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во "Наука", Ленингр. отд., Л., 1975, с.193-208.

Приводятся расходящиеся значения возраста, полученные K-Ar методом по сосуществующим минералам (амфиболом, биотитам, полевым шпатам и кварцам) из разновозрастных гранитоидов Байкальской подвижной области: рапакиви Песчано-Ангинского массива приморского комплекса, гранитов Кичегского и Оронского массивов соответственно витимского (?) и мамско-оронского комплексов. Для сравнения даются также возрасты по тем же минералам из рапакиви Выборгского (Карелия) и Бердяшского (Урал) массивов.

Дискордантность полученных возрастов минералов объясняется как геологическими особенностями исследуемых пород, так и особенностями кинетики выделения аргона из различных минералов. Рассчитанные энергетические параметры решетки исследуемых минералов, температурно-временные характеристики и температуры образования минералов по двуполевошпатовому геотермометру используются для приблизительной количественной оценки возраста гранитоидов и времени наложенного процесса. Показывается, что необходимым условием изучения возраста по сосуществующим минералам является чистота отбора минеральных фракций. Библ. - 15 назв., рис. - 4, табл. - 5.

УДК 550.93

Применение изотопно-геохронологических методов при изучении редкометального месторождения. Рублев А.Г., Неймарк Л.А. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во "Наука", Ленингр. отд., Л., 1975, с.209-216.

Изотопно-геохронологические методы применялись при изучении одного из редкометальных месторождений спорного генезиса. С помощью K-Ar и U-Pb методов удалось установить возраст оруденения (0,5-12,4 млн лет, по различным минералам). Кратко описывается методика измерения столь молодых возрастов.

Выяснение геологической истории района месторождения позволило установить временную связь рудообразования с неоген-четвертичной активизацией в соседнем регионе, что в совокупности с геологическими данными позволяет связать образование месторождения с деятельностью подземных трещинных вод, вызванной этой активизацией. Библ. - 4 назв., табл. - 3.

Новые данные о геохронологии сульфидного оруденения Печенги. Герлинг Э.К., Маслеников В.А., Турченко С.И., Кольцова Т.В., Никитин Ю.В., Спрингсон В.Д. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с. 217–224.

Приводятся геолого-петрологические и радиологические данные (в том числе новейшие, оригинальные), свидетельствующие о том, что комплекс пород и сульфидных руд Печенги, образованный в период 1900–1650 млн лет тому назад, позднее подвергался наложенным процессам тектоно-метаморфической активизации, вызвавшим локально проявленные изменения пород и перекристаллизации руд. По K-Ar определениям, эти позднейшие процессы датируются цифрами 900–1100 млн лет, которые совпадают с возрастом диагенеза позднерифейских осадков п-ова Рыбачьего, эпохой „дальсладской регенерации“ в юго-западной части Балтийского щита и Гренвилльским тектогенезом в Канаде. Библ. – 18 назв., табл. – 1.

Уран в породах дунит-гарцбургитовой формации и расслоенных интрузий. Комаров А.Н., Житков А.С. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с. 225–238.

Содержание и распределение урана изучалось методом осколкордиографии в петрографических шлифах. Содержание урана в неизмененных породах дунит-гарцбургитовой формации (Камчатка, Урал) составило в оливинитах, перидотитах, пироксенитах $(1.3-2.2) \cdot 10^{-9}$ г/г, в серпентинитах $(2.5-3.5) \cdot 10^{-9}$ г/г. Близкое содержание урана в породах аналогичного состава с Полярного Урала. В расслоенных интрузиях (Мончегорский плутон, интрузии Алтае-Саянской области) процесс кристаллизационной дифференциации исходной магмы приводит к значительному обеднению этим элементом пород первых этапов кристаллизации. В оливинитах и перидотитах из этих интрузий содержится $(3.1-9.2) \cdot 10^{-9}$ г/г урана, в габбро – около $30 \cdot 10^{-9}$ г/г.

Сохранению относительно низкой концентрации урана в породах дунит-гарцбургитовой формации, существующих среди значительно более богатых ураном пород земной коры, способствовал способ внедрения их в полутвердом состоянии. Серпентинизация и некоторые метасоматические процессы типа пироксенизации и оливинитизации не приводят к значительному повышению содержания за счет урана вмещающих толщ и являются поэтому скорее авто-, чем аллометаморфическими.

В изученных ультраосновных и основных породах, кроме содержащих титан-авгит, большая часть урана является неструктурной примесью, рассеянной как в породообразующих минералах, так и между ними. Акцессорные урансодержащие минералы не встречены в породах дунит-гарцбургитовой формации, а в породах расслоенных интрузий они концентрируют 8–60% урана. Библ. – 19 назв., рис. – 1, табл. – 4.

Поведение Rb и Sr при процессах выветривания гранитов (на примере предьятулийской коры выветривания Карелии). Крылов И.Н., Шулешко И.К. В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1975, с.239-253.

Изучено поведение Rb и Sr в древних доятулийских корах выветривания гранитоидов. Для Sr установлено уменьшение содержаний в ходе процессов выветривания, в то же время поведение Rb неоднозначно. Тем не менее стабильное увеличение Rb/Sr отношений во всех изученных случаях указывает на относительное обогащение пород рубидием по отношению к стронцию. Миграция этих элементов начинается в самые начальные этапы выветривания и прослеживается вплоть до самых верхних зон. Специфику геохимии Rb и Sr в зонах гипергенных изменений пород необходимо учитывать при проведении геохронологических исследований Rb-Sr методом как для правильного отбора проб, так и для надежной интерпретации получаемых результатов. Библиограф. - 17 назв., рис. - 6, табл. - 3.

1 р. 70 к.

1582



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ